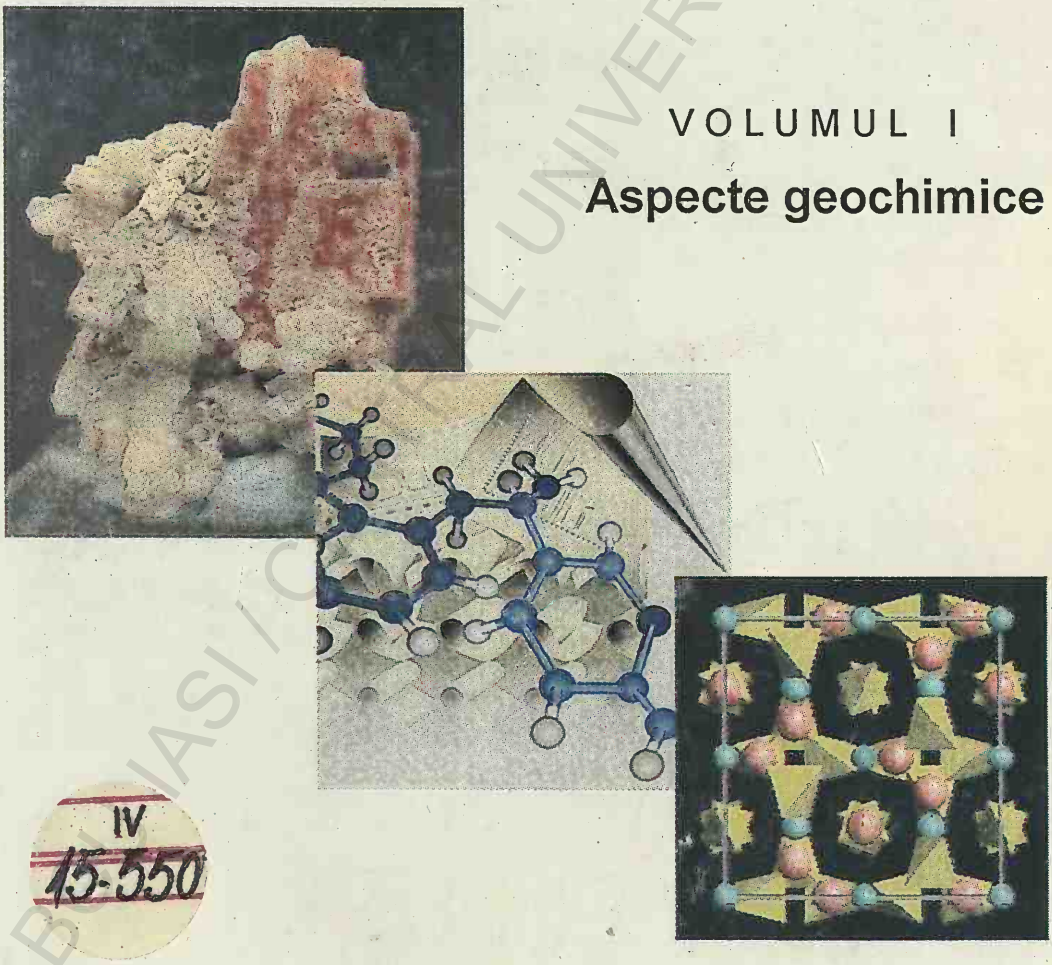
Dumitru BULGARIU

PROCESUL DE ZEOLITIZARE A TUFURILOR VULCANICE DIN ROMÂNIA



VOLUMUL I

Aspecte geochimice

IV
15-550

BUCHAREST / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA“ IAȘI

BIBL. CENTR. UNIV.
M. „EMINESCU" IAȘI
GEOLOGIE-GEOGRAFIE
IV-15550 I

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dumitru BULGARIU

Procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice din România

Volumul I

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Editat cu sprijinul Consiliului Național al Cercetării Științifice din Învățământul Superior
GRANT CNCSIS NR. 252/2002

Referenți științifici:

Prof.univ.dr. **Gheorghe POPA**
Universitatea „Al.I.Cuza" Iași

Prof.univ.dr. **Titus MURARIU**
Universitatea „Al.I.Cuza" Iași

Conf.univ.dr. **Victor ȘABLIOVSCHI**
Universitatea „Al.I.Cuza" Iași

Redactor: DANA LUNGU

ISBN 973 – 703 – 064 – 8
973 – 703 – 065 – 6

© Editura Universității "Alexandru Ioan Cuza", 2005
700511 – Iași, str. Păcurari nr. 9, tel./fax: (0232) 314947

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dumitru BULGARIU

PROCESUL DE ZEOLITIZARE A TUFURILOR VULCANICE DIN ROMÂNIA

VOLUMUL I

Aspecte geochimice

Prefață de prof.univ.dr. Gheorghe Popa

317922
B.C.U. IASI

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA"
IAȘI – 2005

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
BULGARIU, DUMITRU
Procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice din România / Dumitru Bulgariu – Iaşi : Editura Universităţii „Al.I.Cuza", 2005
2 vol.
ISBN 973-703 – 064 – 8
Vol. 1: **Aspecte geochimice** / pref. dc Gheorghe Popa – Bibliogr. – ISBN 973 –703 – 065 – 6

I. Popa, Gheorghe (pref.)

549.67:552.313.8(498)

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Prefaţă de prof. univ. dr. Gheorghe Popa
Cuvânt înainte
INTRODUCERE (13)

I. SCURT ISTORIC AL CERCETĂRILOR (17)

II. DELIMITĂRI CONCEPTUALE (25)

II.1. Clasificarea şi nomenclatura tufurilor vulcanice (25)
II.1-1. Clasificarea tufurilor vulcanice după criterii petrografice (25)
II.1-2. Clasificarea tufurilor vulcanice după criterii geochimice (29)
II.2. Clasificarea şi nomenclatura zeoliţilor naturali (31)
II.2-1. Consideraţii generale (31)
II.2-2. Clasificarea zeoliţilor după criterii morfologice (36)
II.2-3. Clasificarea structurală a zeoliţilor (37)
II.2-4. Clasificarea mineralogică a zeoliţilor (37)
II.2-5. Clasificarea zeoliţilor după chimism (37)
II.2-6. Clasificarea genetică a zeoliţilor (39)
II.2-6.1. Zeoliţi cantonaţi în roci magmatice (43)
II.2-6.2. Zeoliţi cantonaţi în roci metamorfice (44)
II.2-6.3. Zeoliţi cantonaţi în roci sedimentare (46)
II.3. Procesul de zeolitizare – concepţii, ipoteze, modele (52)
II.3-1. Consideraţii generale (52)
II.3-2. Zeolitizarea primară (53)
II.3-3. Zeolitizarea secundară (59)
II.3-4. Zeolitizarea terţiară (63)
II.3-4.1. Aspecte preliminare (63)
II.3-4.2. Zeolitizarea în sisteme hidrogeochimice închise (67)
II.3-4.3. Zeolitizarea în sisteme hidrogeochimice deschise (71)

III. METODE EXPERIMENTALE (78)

III.1. Aspecte preliminare (78)
III.2. Separarea mineralelor din tufurile vulcanice (79)
III.2-1. Metodologia generală de lucru (79)
III.2-2. Separarea cu lichide grele (79)
III.2-2.1. Aparatura şi tehnica de lucru (79)
III.2-2.2. Determinări experimentale (81)
III.2-2.3. Rezultate experimentale. Discuţii (84)
III.2-3. Separarea magnetică (87)
III.2-3.1. Aparatura şi tehnica de lucru (87)
III.2-3.2. Determinări experimentale (89)
III.2-3.3. Rezultate experimentale. Discuţii (93)
III.2-4. Aplicabilitatea şi limitele metodelor de separare (97)

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.3. Analiza chimică (99)
III.3-1. Metodologia generală de lucru (99)
III.3-2. Consideraţii asupra metodelor de determinare a silicei (109)
III.3-2.1. Aspecte preliminare (109)
III.3-2.2. Determinări experimentale (110)
III.3-2.3. Rezultate experimentale. Discuţii (112)
III.4. Analiza prin difracţie cu raze X (119)
III.4-1. Metodologia generală de lucru (119)
III.4-2. Analiza calitativă (122)
III.4-2.1. Metodologia de lucru (122)
III.4-2.2. Diferenţierea tipurilor de zeoliţi din tufurile vulcanice (124)
III.4-2.3. Stabilirea formei clinoptilolitului din tufurile vulcanice (129)
III.4-3. Analiza cantitativă (130)
III.4-4. Consideraţii asupra metodei (133)
III.5. Analiza prin spectroscopie de infraroşu (135)
III.5-1. Metodologia generală de lucru (135)
III.5-2. Studiul zeoliţilor naturali prin spectroscopie de infraroşu (141)
III.5-2.1. Determinări experimentale (144)
III.5-2.2. Rezultate experimentale. Discuţii (146)
III.5-3. Analiza calitativă (162)
III.5-3.1. Metodologia de lucru (162)
III.5-3.2. Identificarea şi diferenţierea zeoliţilor din tufurile vulcanice (162)
III.5-4. Analiza cantitativă (166)
III.5-4.1. Metodologia de lucru (166)
III.5-4.2. Rezultate experimentale. Discuţii (170)
III.5-5. Consideraţii asupra metodei (173)
III.6. Analiza termică a tufurilor vulcanice şi zeoliţilor naturali (176)
III.6-1. Metodologia generală de lucru (176)
III.6-2. Studiul zeoliţilor naturali prin analiză termică (185)
III.6-2.1. Determinări experimentale (191)
III.6-2.2. Identificarea şi diferenţierea zeoliţilor naturali (191)
III.6-3. Studiul procesului de deshidratare a zeoliţilor naturali (215)
III.6-3.1. Strategia experimentală (215)
III.6-3.2. Determinări experimentale (215)
III.6-3.3. Rezultate experimentale. Discuţii (218)
III.6-4. Consideraţii asupra metodei (223)

IV. TUFURILE VULCANICE DIN ROMÂNIA (225)

IV.1. Caracteristici generale (225)
IV.2. Tufurile vulcanice din Bazinul Transilvaniei (227)
IV.2-1. Consideraţii generale (227)

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.2-2. Tuful de Dej (230)
IV.2-2.1. Istoric. Ocurenţă (230)
IV.2-2.2. Caracterizare (234)
IV.2-2.3. Procese de alterare (239)
IV.2-3. Tuful de Borşa – Apahida (242)
IV.2-3.1. Istoric. Ocurenţă (242)
IV.2-3.2. Caracterizare (243)
IV.2-3.3. Procese de alterare (244)
IV.2-4. Tuful de Hădăreni (245)
IV.2-4.1. Istoric. Ocurenţă (245)
IV.2-4.2. Caracterizare (246)
IV.2-4.3. Procese de alterare (247)
IV.2-5. Tuful de Ghiriş (247)
IV.2-5.1. Istoric. Ocurenţă (247)
IV.2-5.2. Caracterizare (248)
IV.2-5.3. Procese de alterare (248)
IV.2-6. Alte orizonturi de tufuri vulcanice din Bazinul Transilvaniei (249)
IV.2-6.1. Tuful de Sărmăşel (249)
IV.2-6.2. Tuful de Urca (249)
IV.2-6.3. Tuful de Râciu (250)
IV.2-6.4. Tuful de Bazna (250)
IV.3. Tufurile vulcanice din arealul depresionar intracarpatic (250)
IV.3-1. Tufurile vulcanice din Depresiunea Maramureş (251)
IV.3-1.1. Istoric. Ocurenţă (251)
IV.3-1.2. Caracterizare (251)
IV.3-1.3. Procese de alterare (253)
IV.3-2. Tufurile vulcanice din Depresiunea Baia Mare (254)
IV.3-2.1. Istoric. Ocurenţă (254)
IV.3-2.2. Caracterizare (256)
IV.3-2.3. Procese de alterare (258)
IV.3-3. Tufurile vulcanice din Depresiunea Şimleu (260)
IV.3-3.1. Istoric. Ocurenţă (260)
IV.3-3.2. Caracterizare (262)
IV.3-3.3. Procese de alterare (264)
IV.3-4. Tufurile vulcanice din Depresiunea Vad-Borod (265)
IV.3-4.1. Istoric. Ocurenţă (265)
IV.3-4.2. Caracterizare (266)
IV.3-4.3. Procese de alterare (267)
IV.3-5. Tufurile vulcanice din alte depresiuni intramontane occidentale (267)
IV.4. Tufurile vulcanice din Depresiunea Caransebeş (269)
IV.5. Tufurile vulcanice din Depresiunea Braşov (270)
IV.6. Tufurile vulcanice din Munţii Trascău (270)
IV.7. Tufurile vulcanice din avantfosa carpatică (272)

BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

IV.7-1. Perimetrul Piatra Verde – Slănic (jud. Prahova) (272)
IV.7-2. Perimetrul Nereju (jud. Vrancea) (272)
IV.7-3. Alte ocurenţe de tufuri vulcanice (273)
IV.8. Tufurile vulcanice din Vorland (274)
IV.8-1. Tuful de Hudeşti (274)
IV.8-2. Orizontul cineritic de Nuţasca – Ruseni (275)
IV.9. Geochimia tufurilor vulcanice din România (278)
IV.9-1. Aspecte generale (278)
IV.9-2. Procese de alterare a tufurilor vulcanice (287)
IV.9-2.1. Argilizarea (287)
IV.9-2.2. Zeolitizarea (292)
IV.9-2.3. Celadonitizarea (293)
IV.9-2.4. Calcitizarea (294)
IV.9-2.5. Silicifierea (294)
IV.9-3. Contribuţii la studiul geochimiei zeoliţilor autigeni (297)
IV.9-3.1. Relaţiile genetice dintre clinoptilolit şi heulandit în tufurile vulcanice (306)
IV.9-3.2. Problema analcimului în paragenezele zeolitice din tufurile vulcanice din România (321)

ANEXE (329)

Anexa 1 (329)
Anexa 2 (337)
Anexa 3 (340)
Anexa 4 (345)
Anexa 5 (353)
Anexa 6 (363)
Anexa 7 (372)
Anexa 8 (376)

BIBLIOGRAFIE (394)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAŢĂ

Lucrarea se adresează, în primul rând, studenţilor şi specialiştilor din domeniul ştiinţelor geonomice, dar prin conţinutul ei poate fi utilă tuturor celor care în mod direct sau indirect sunt preocupaţi de cunoaşterea proceselor care generează şi transformă rocile.

Prin redactarea acestei cărţi, cu un conţinut ştiinţific elevat (cartea a pornit în fapt de la o teză de doctorat), autorul oferă cititorilor un concept nou în abordarea cercetării procesului de zeolitizare prin intermediul geochimiei fizice. Domnia sa ne prezintă un model nou „Modelul policiclic oscilant în sistem geoautoclavă" pentru interpretarea dinamicii procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice de pe teritoriul României. Textul, însoţit de un material grafic impecabil, se constituie într-o monografie a zeoliţilor.

Calificarea, performanţele sale ştiinţifice, pasiunea pentru studiul procesului de zeolitizare, precum şi numărul mare de lucrări ştiinţifice publicate în acest domeniu i-au permis domnului şef de lucrări dr. Dumitru Bulgariu să realizeze un valoros şi interesant studiu, într-un domeniu în care nu s-au realizat prea multe în ţara noastră. Literatura geochimică avea nevoie de un asemenea studiu.

Cartea reflectă o îndelungată şi susţinută activitate de cercetare şi mai ales de simulare a unor procese naturale în laborator şi de prelucrare a datelor geochimice; domnia sa a susţinut (sau, după caz, a combătut), prin argumente logice, unele ipoteze ştiinţifice, la rându-i formulând ipoteze. Atât susţinerea cât şi combaterea ipotezelor a făcut-o fără patimă, invitând cititorul să-şi formeze o părere proprie şi devenind astfel colaboratorul autorului.

Fiecare capitol este bine dimensionat şi reprezintă o sinteză atât a cercetărilor anterioare, cât şi ale autorului, evidenţiindu-se elementele de noutate ştiinţifică. Contribuţiile autorului (valoroase şi incontestabile) sunt prezentate cu acurateţe în cadrul fiecărei etape de cercetare. Pe cele mai importante le menţionăm şi noi:

- *Sinteza datelor geologice, petrografice, mineralogice şi geochimice existente în literatură referitoare la tufurile vulcanice zeolitice din România.*
- *Realizarea unui studiu statistic privind distribuţia tufurilor vulcanice din România, după criterii structurale, natura petrografică şi gradul de zeolitizare (1012 nivele de tuf vulcanic din 290 aflorimente).*
- *Elaborarea unor strategii şi procedee experimentale noi pentru separarea şi concentrarea mineralelor din tufurile vulcanice.*
- *Stabilirea eficienţei metodelor de separare şi condiţiilor optime de lucru pentru separarea zeoliţilor, sticlei vulcanice, feldspaţilor, silicei şi altor minerale din tufurile vulcanice.*
- *Determinarea greutăţilor specifice şi a susceptibilităţilor magnetice pentru câteva tufuri vulcanice, zeoliţi autigeni şi minerale separate din tufurile zeolitice din România.*

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
GEOLOGIE-GEOGRAFIE

• *Elaborarea unor procedee noi pentru determinarea mineralelor din tufurile vulcanice prin difracţie cu raze X. S-a propus o metodă nouă pentru diferenţierea formelor sub care clinoptilolitul în tufurile vulcanice.*

• *Analizarea şi interpretarea zeoliţilor din România.*

• *Determinarea conţinutului în zeoliţi şi capacităţile de schimb cationic faţă de Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} a unor tufuri vulcanice zeolitice.*

• *Elaborarea unei metode noi pentru determinarea zeoliţilor din tufurile vulcanice prin spectroscopie de IR şi realizarea unui studiu asupra spectrelor de IR pe tipuri de zeoliţi naturali din România.*

• *Realizarea unui studiu detaliat asupra comportamentului termic (interpretări termodinamice, cinetice şi analitice) pe tipuri de zeoliţi naturali din România.*

• *Definirea conceptului de „speciaţie intracristalină a moleculelor de apă" în reţelele zeolitice şi elaborarea unei scheme de corelaţie între formele de „speciaţie" ale moleculelor de apă în reţelele zeoliţilor şi principalele etape ale procesului de deshidratare.*

• *Proiectarea şi realizarea a 5 tipuri de instalaţii experimentale pentru studiul proceselor de interacţiuni mineral / soluţie.*

• *Prelucrarea şi interpretarea prin 8 tipuri de diagrame binare a 218 analize chimice efectuate pe tufuri vulcanice din România.*

• *Au fost formulate câteva ipoteze referitoare la relaţiile genetice dintre clinoptilolit şi heulandit în tufurile vulcanice din România.*

• *Modelarea procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice.*

Lucrarea conţine multe materiale grafice - unele aparţinând în exclusivitate autorului - iar bibliografia reflectă acurateţea documentării.

În ansamblul ei, cartea se remarcă prin: conţinut ştiinţific elevat, exprimare academică ,dar mai ales prin utilitatea ei ca lucrare de sinteză.

10 ianuarie 2004

Prof. univ. dr. Gheorghe POPA
Universitatea „Al.I.Cuza" Iaşi
Facultatea de Geografie şi Geologie
Departamentul de Geologie-Geochimie
Catedra de Mineralogie-Geochimie

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUVÂNT ÎNAINTE

Studiile efectuate de noi asupra tufurilor vulcanice din România îşi găsesc materializarea în lucrarea de faţă, concepută în ideea de unui studiu unitar asupra dinamicii procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice. Lucrarea este concepută în două volume şi, în ansamblul ei, şi-a propus abordarea unor aspecte geochimice ale procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice de pe teritoriul României pe baza metodelor geochimiei fizice.

În prima parte a volumului I sunt prezentate o serie de aspecte referitoare la metodologia experimentală de studiu: separarea şi concentrarea mineralelor din tufurile vulcanice zeolitice, studiul tufurilor vulcanice şi zeoliţilor naturali prin spectroscopie de infraroşu, difracţie cu raze X şi analize termice, strategii şi procedee experimentale noi pentru identificarea, dozarea şi diferenţierea zeoliţilor din tufurile vulcanice etc. În partea a doua a primului volum sunt prezentate, sub aspect petrografic, mineralogic şi geochimic, principalele ocurenţe de tufuri vulcanice din România. În acest context sunt prezentate şi câteva ipoteze referitoare la relaţiile genetice dintre clinoptilolit şi heulandit în tufurile vulcanice din România, respectiv la problema analcimului în paragenezele zeolitice din tufurile vulcanice.

În volumul al II-lea este abordată problema modelării teoretice şi experimentale a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice. Modul de abordare a geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice, atât sub aspect practic-experimental, cât şi sub aspect conceptual-teoretic, este principial diferit de cel prezentat în literatura de specialitate. Noul model propus de autor pentru interpretarea dinamicii procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice din România, denumit preliminar *„modelul policiclic oscilant în sistem geoautoclavă"*, pare să răspundă mai bine problemelor ridicate de geochimia acestui proces.

Discuţiilor propuse de noi în această lucrare, deşi pot crea imaginea falsă a unui mozaic heterogen de date şi interpretări, au încercat să realizeze o omogenizare, o „aducere în acord", a multitudinii de informaţii referitoare la diferite aspecte ale aceleaşi probleme: procesul de zeolitizare din tufurile vulcanice. În lucrare nu ne-am limitat la a descrie axiomatic diferite metode, tehnici şi procedee de studiu sau interpretare a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice, ci am încercat o abordare mai largă a acestei probleme, fără a se diminua însă rigurozitatea şi acurateţea analitică.

Prin modul de selecţionare şi organizare a datelor experimentale autorul nu a avut intenţia de a impune un stil de lucru, ci a încercat să propună un model posibil de rezolvare a unei probleme de o complexitate extremă. Din acest motiv, şi nu numai, autorul îşi exprimă anticipat mulţumirile pentru orice sugestie ce va fi transmisă de cititori, în vederea reconsiderării unor opinii proprii exprimate în lucrare şi care se află într-o eventuală contradicţie cu experienţa specialiştilor din acest domeniu.

Aş dori să mulţumesc în mod deosebit domnului prof. univ. dr. Gheorghe Popa pentru răbdarea pe care a avut-o faţă de mine în toată perioada de pregătire a tezei de doctorat, pentru libertatea pe care mi-a acordat-o în efectuarea studiilor şi elaborarea acestei monografii, pentru înţelepciunea cu care a ştiut să abordeze coordonarea tezei mele de doctorat şi publicarea acestei monografii.

Autorul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE

Studiul efectuat de noi şi-a propus abordarea unor aspecte geochimice ale procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice de pe teritoriul României pe baza conceptelor şi metodelor geochimiei fizice. În esenţă, studiul nostru a urmărit următoarele aspecte principale:

(1) Elaborarea, pe baza studiilor teoretice şi experimentale, a mecanismelor care pot descrie cu o aproximaţie satisfăcătoare dinamica procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice (în limitele impuse de metodele experimentale şi modelele teoretice existente).

(2) Interpretarea stabilităţii şi tendinţelor de transformare chimico-structurală, atât a tufurilor vulcanice în ansamblul lor, cât şi comportarea individuală a mineralelor componente, în raport cu procesele fizico-chimice posibile într-un sistem geochimic dat.

(3) Elaborarea unor modele de bilanţ geochimic care să permită interpretarea dinamicii procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice.

Rezolvarea cel puţin parţială a acestor probleme a impus o abordare a studiilor dintr-o perspectivă interdisciplinară, lucru care apare pe deplin justificat dacă se are în vedere complexitatea extremă a procesului de zeolitizare şi diversitatea formelor sub care acest proces poate evolua.

Cu toate că în literatura de specialitate s-a acumulat un volum foarte mare de date referitoare la diferite aspecte ale procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice, totuşi caracterul difuz şi dispersia acestor date pe problematicii relativ înguste fac extrem de dificilă corelarea şi generalizarea lor. De asemenea, unele date analitice şi modele teoretice existente în literatura ştiinţifică sunt discutabile sub aspectul consistenţei cu rezultatele experimentale şi studiile de teren. Regretabile sunt şi extrapolările forţate ale diferitelor modele de interpretare a geochimiei procesului de zeolitizare, inadecvate scopurilor propuse de un studiu sau altul. Astfel de interpretări au generat confuzii şi au condus la perpetuarea unor concepţii şi metode improprii interpretării geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice.

În aceste condiţii, într-o primă etapă, a fost necesară selecţionarea riguroasă şi verificarea atentă a datelor analitice existente în literatura de specialitate şi o „redimensionare" a metodelor de studiu şi a modelelor teoretice utilizate în studiul procesului de zeolitizare. Pentru a se asigura consistenţa analitică a datelor experimentale şi fizico-chimică a modelului teoretic elaborat de noi, a fost necesară efectuarea unui număr relativ mare de analize chimice şi modelări experimentale pe probe de minerale şi roci, acoperind un spectru suficient de larg (sub aspect chimico-structural şi mineralogic), care să permită o corelare satisfăcătoare a rezultatelor experimentale.

În vederea efectuării calculelor şi elaborarea modelelor de interpretare a geochimiei procesului de zeolitizare au fost reţinute numai acele rezultate experimentale care satisfac nivelul minim de relevanţă analitică. Această selecţie a fost aplicată atât rezultatelor experimentale proprii, cât şi celor preluate din literatură.

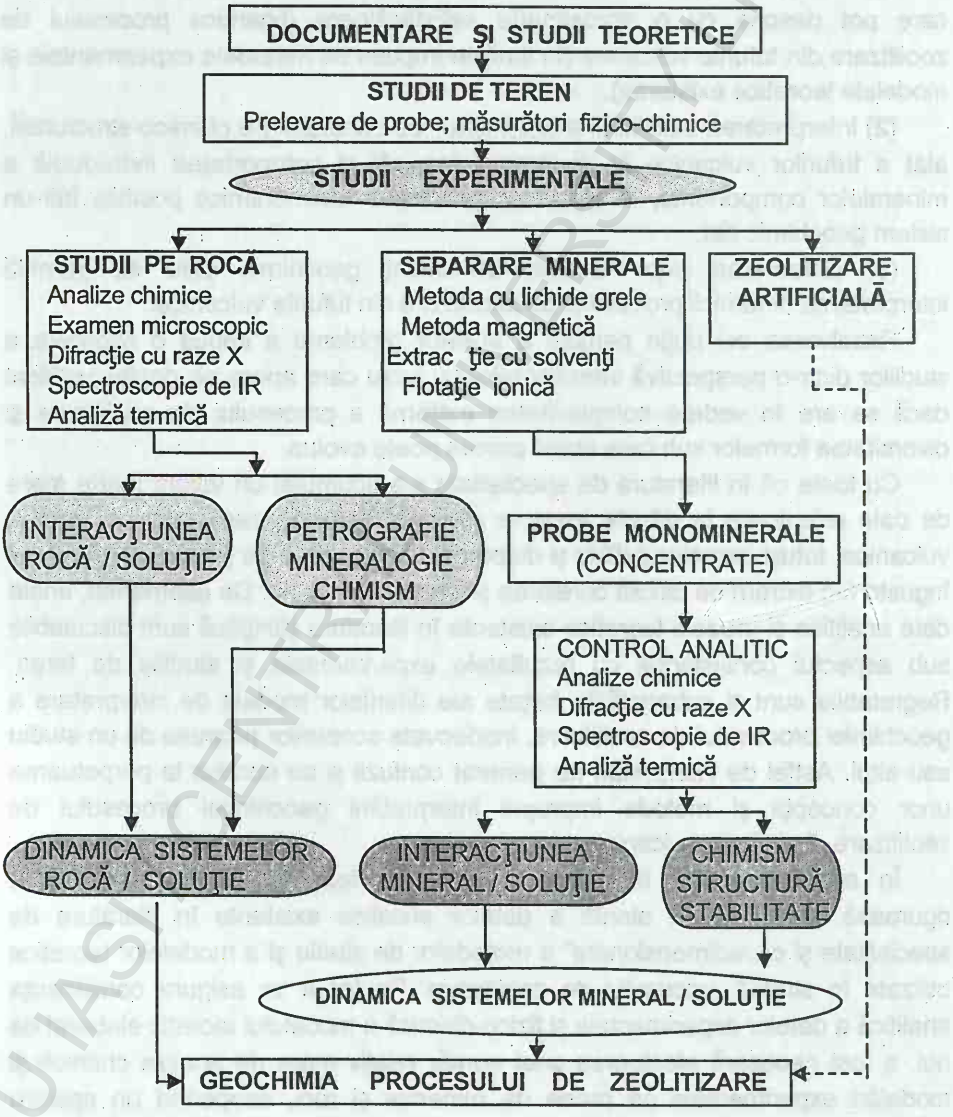


Figura 1. Strategia experimentală urmată la studiul geochimiei procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice din România.

Pentru interpretarea geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice de pe teritoriul României s-a procedat la un studiu sistematic care a inclus următoarele etape: (1) documentarea şi studii teoretice; (2) studii de teren; (3) studii de laborator; (4) modelarea experimentală şi interpretarea geochimiei procesului de zeolitizare. În *figura 1* este prezentată strategia experimentală urmată de noi la studiul geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice de pe teritoriul României.

Studiile teoretice efectuate în prima etapă au furnizat datele necesare pentru optimizarea sistemelor analitice modelate experimental, iar rezultatele acumulate în această fază a studiului au permis elaborarea strategiilor de studiu experimental şi formularea unor ipoteze şi interpretări preliminare asupra procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice.

Studiile de teren au vizat două aspecte majore: (1) prelevarea probelor de rocă în vederea efectuării studiilor de laborator; (2) determinarea unor parametri geologici şi fizico-chimici necesari realizării modelărilor experimentale. Au fost studiate 12 ocurenţe de tufuri vulcanice din România, însumând 23 de aflorimente, situate în: Bazinul Transilvaniei, depresiunile Silvania, Baia Mare şi Maramureş, avant-fosa carpatică (Perimetrul Nereju, Vrancea) şi Platforma Moldovenească (perimetrele Nuţasca-Ruseni şi Buhoci, jud. Bacău; perimetrul Hudeşti, jud. Botoşani). Geologia şi petrografia ocurenţelor de tufuri vulcanice studiate de noi este preluată, în cea mai mare parte, din lucrările de specialitate existente, la care autorul nu au adus modificări notabile. Caracteristicile generale ale probelor de tuf vulcanic studiate sunt prezentate în *anexa 1*.

Atât în studiile experimentale realizate, cât şi în interpretarea rezultatelor obţinute, s-a avut în vedere o serie de aspecte esenţiale, cu caracter general, pentru dinamica sistemelor minerale:

(1) Practic fără excepţie, procesele minerale evoluează după mecanisme extrem de complexe, care presupun desfăşurarea sincronă sau / şi succesivă, în regim concurent, a unor procese „elementare". Elaborarea mecanismelor de evoluţie a proceselor minerale necesită preliminar un studiu de detaliu asupra proceselor „elementare" (dizolvare / precipitare; complexarea şi adsorbţia la interfaţa mineral / soluţie; schimbul ionic; procesele redox - în faza lichidă, în faza solidă şi la interfaţa mineral / soluţie; procese de polimerizare şi policondensare în faza lichidă şi la interfaţa mineral / soluţie etc). Din punct de vedere experimental, dificultatea constă în cuantificarea contribuţiei fiecărei etape „elementare" la procesul global. Ca urmare, în rela ţiile de bilanţ chimic contribuţiile individuale ale fiecărei etape au fost aproximate prin calcule sau pe baza unor consideraţii de ordin teoretic.

(2) Procesele minerale, în majoritatea lor, sunt procese lente, ceea ce nu exclude însă posibilitatea intervenţiei în mecanismele lor de desfăşurare a unor etape rapide cu rol esenţial pentru evoluţia sistemului în ansamblu. Aceste aspecte impun monitorizări pe intervale lungi de timp a sistemelor mineral / soluţie, problemă mai dificil de realizat practic. În consecinţă, s-a procedat la studiul secvenţial al proceselor globale pe intervale de timp bine stabilite, avându-se totodată în vedere şi realizarea unor studii detaliate asupra etapelor rapide din mecanismele de reacţie.

(3) Procesele minerale evoluează sub influenţa simultană a unui număr extrem mare de factori fizico-chimici ale căror variaţii au, de cele mai multe ori, caracter aleatoriu şi un domeniu relativ larg de variaţii. În aceste condiţii, atât modelarea experimentală a evoluţiei sistemelor mineral / soluţie pe un interval de timp relativ mare, cât şi reproducerea fidelă a variaţiilor diferiţilor factori reprezintă două probleme dificil de realizat practic. Analiza secvenţială aplicată de noi înlătură într-o anumită msură aceste deficienţe.

În modelările experimentale s-a avut în vedere reproducerea la scară de laborator a unor sisteme roca (mineral) / soluţie care să aproximeze cât mai bine posibil situaţiile geochimice reale. Aceasta a impus realizarea modelărilor experimentale în mai multe variante: sisteme închise şi sisteme deschise, în regim static şi în regim dinamic (curgere gravitaţională sau ascensiune capilară a soluţiilor), utilizându-se faze minerale (rocă sau minerale) cu diferite caracteristici chimico-mineralogice şi faze lichide având compoziţii chimice variate. Fazele lichide au fost preparate astfel încât să reproducă, într-o măsură cât mai bună, caracteristicile apelor naturale (marine, de râu sau meteorice), iar dispoziţia fazelor solide în instalaţiile experimentale au aproximat, din punct de vedere petrografic şi mineralogic (la o scară redusă), coloanele litostratigrafice descrise în aflorimentele de tufuri vulcanice.

Ţinând cont şi de rezultatele altor studii similare existente în literatura de specialitate, am propus un nou model pentru interpretarea dinamicii procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice de pe teritoriul României. Noul model, denumit preliminar „*Modelul policiclic oscilant în sistem geoautoclavă*" - conduce la rezultate concordante cu rezultatele studiilor petrografice şi mineralogice şi explică satisfăcător comportarea elementelor majore şi minore în procesul de zeolitizare.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. SCURT ISTORIC AL CERCETĂRILOR

În acest capitol ne vom limita doar la a puncta câteva etape mai importante din evoluţia cercetărilor asupra geologiei şi geochimiei tufurilor vulcanice şi zeoliţilor naturali din România, în contextul cercetărilor efectuate pe plan mondial. Dacă în acest paragraf nu am menţionat întreaga pleiadă de cercetători care au adus contribuţii valoroase la cercetările din acest domeniu, nu înseamnă o nerecunoaştere sau o minimalizare a meritelor acestora. În capitolele următoare sunt subliniate contribuţiile aduse de diferiţi cercetători referitoare la diferite aspecte ale geochimiei procesului de zeolitizare din tufurilor vulcanice.

➢ Timp de aproape 200 de ani de la descoperirea lor (*Cronstedt,1756*- minele de cupru Svappavari Lappmark, Suedia; după *I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*), zeoliţii au fost consideraţi de majoritatea petrografilor şi mineralogilor drept curiozităţi mineralogice, în acest interval de timp acordându-se zeoliţilor doar o importanţă muzeisticā. În perioada dintre 1900 şi 1950, în literatura ştiinţifică apar doar sporadic informaţii despre zeoliţii naturali care, în ceea mai mare parte, se referă la semnalarea prezenţei zeoliţilor naturali în diferite tipuri de roci şi caracterizarea sumară a mineralogiei şi chimismului acestor minerale (*R.L.Hay, 1978; R.L.Hay şi R.A.Sheppard, 2001; T.Christie et al., 2002*).

➢ Începând cu anii `50, cu ajutorul aparatelor de raze X, s-au iniţiat studii minuţioase asupra rocilor vulcanogen-sedimentare cu zeoliţi şi alţi produşi de devitrificare ai cenuşilor vulcanice, obţinându-se rezultate spectaculoase. Din acel moment, zeoliţii naturali au devenit o sursă de informaţii extrem de importantă în interpretarea genezei tufurilor vulcanice (*V.A.Sokolov et al., 1966; D.W.Breck, 1967; S.P.Jdanov şi E.H.Egorova, 1968; L.B.Sand şi F.A.Mumpton, 1976; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; H.Gottardi şi E.Galli, 1985; M.Cruceanu et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). Intensificarea cercetărilor a fost determinată nu numai de raţiuni ştiinţifice, ci mai ales de interese economice. Posibilităţile de utilizare a zeoliţilor în cele mai variate domenii au impulsionat în paralel cercetārile tehnologice, activităţile de prospecţiune şi explorare, eventual de exploatare şi valorificare a ocurenţelor naturale bogate în minerale zeolitice.

În această perioadă erau relativ bine cunoscute numai ocurenţele zeolitice de natură hidrotermal-magmatică, cu parageneze poliminerale şi având conţinuturi mici de zeoliţi. După o perioadă de încercări (între 1940-1960), a fost preferată o altă soluţie - *sinteza artificială a zeoliţilor*. Obţinerea la scară de laborator şi apoi industrial a zeoliţilor sintetici a determinat o diminuare a interesului faţă de zeoliţii naturali. Ca urmare, în perioadele următoare, cercetările asupra zeoliţilor naturali s-au rezumat practic la scopuri ştiinţifice, de punere în evidenţă a unor noi posibilităţi genetice şi parageneze (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; T.Christie et al., 2002*).

➢ Descoperirea unor depozite de roci piroclastice cu un conţinut relativ mare în zeoliţi în toate zonele lumii a condus la schimbarea opticii cercetărilor din acest domeniu, ceea ce a determinat iniţierea unor ample programe de cercetare şi exploatare finanţate de mari organizaţii şi firme industriale. Eforturile de exploatare au dat un nou impuls şi cercetărilor cu caracter ştiinţific. Aspectele noi, de ordin economic, au determinat reconsiderarea ocurenţelor de zeoliţi naturali şi în special a tufurilor vulcanice zeolitice (*L.B.Sand şi F.A.Mumpton, 1976; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat et al.,1983; J.R.Boles, 1985; M. Cruceanu et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; R.L.Hay, 1993; C.Colella et al., 2001; D.W.Ming şi E.R.Allen, 2001*). Au fost prospectate şi puse în exploatare noi zăcăminte, au fost studiate în detaliu proprietăţile fizico-chimice ale zeoliţilor naturali şi pe baza acestor studii s-a propus o gamă variată de utilizări (*G.Pârvu et al., 1977; L.Literat, 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; J.B. Boles, 1985; M.Cruceanu et al., 1986; V.Brana et al., 1986; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989; A.Bărbat et al., 1991; R.L.Hay, 1993*). Ca rezultat al cercetărilor, a crescut considerabil numărul zeoliţilor identificaţi, în acest moment numărul zeoliţilor naturali fiind estimat la cca 95 de tipuri şi varietăţi, la care se mai pot adăuga încă aproximativ 20 de specii minerale, de tipul silico-aluminofosfaţilor şi silico-aluminoboraţilor, cu proprietăţi şi structuri care le-ar putea permite încadrarea lor în grupa zeoliţilor (*R.S.Bowman şi G.M.Haggerty, 1993; D.C. Golden şi D.W.Ming, 1993; D.S.Coombs et al., 1998; J.D.Sherman, 1998*).

Amploarea cercetărilor iniţiate în majoritatea ţărilor lumii asupra zeoliţilor naturali şi tufurilor vulcanice zeolitice este bine ilustrată în numărul impresionant de lucrări publicate pe această, respectiv în creşterea producţiei de tufuri vulcanice şi zeoliţi naturali. În *figura I.1.* este prezentată dinamica evoluţiei publicaţiilor referitoare la aplicaţiile zeoliţilor naturali, în special a zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit, în domeniul catalizei, pe baza titlurilor din *Chemical Abstracts* în perioada 1966÷2000. De remarcat faptul că până în anul 1990, România era reprezentată la un nivel satisfăcător pe plan internaţional atât prin studiile publicate de specialiştii români în reviste din fluxul principal de publicaţii, cât şi prin nivelul investiţiilor din domeniul explorării, exploatării şi valorificării zeoliţilor naturali şi în special a tufurilor vulcanice zeolitice. După 1990 se poate constata o scădere pronunţată a numărului de lucrări referitoare la zeoliţii naturali şi tufurile vulcanice (lucrări apărute în revistele din fluxul principal de publicaţii), atât în ceea ce priveşte studiile fundamentale, cât şi cele aplicative (*Th. Armbruster, 2001; R.L.Virta, 2001; T.Christie et al., 2002*).

În anul 2002 producţia mondială de zeoliţi naturali (proveniţi predominant din tufuri vulcanice) era de 3÷4 milioane de tone / an, iar preţurile erau de

75÷350 $ US / tonă, în funcţie tipul şi conţinutul de zeoliţi al materialului. Principalele ţări producătoare de zeoliţi naturali: China (2,5 milioane t), Cuba (500.000÷600.000 t), Japonia (140.000÷160.000 t), SUA (42.000 t), Ungaria (10.000÷20.000 t), Slovacia (12.000 t), Georgia (6000 t), Noua Zeelandă (5000 t), Grecia (4750 t), Australia, Canada, Italia şi o serie de republici din fosta Uniune Sovietică (cca 4000 t fiecare), Bulgaria (2000 t), Africa de Sud (1000÷2000 t). Cantităţi relativ mici sunt produse de Argentina, Germania şi Indonezia. Zeoliţii naturali frecvent comercializaţi sunt: analcimul, chabazitul, clinoptiolitul, erionitul, mordenitul şi philipsitul (peste 98 % din producţia totală). Aceste date statistice indică o scădere semnificativă a producţiei de zeoliţi naturali, comparativ cu anul 1990 (*R.L.Virta, 2001; T.Christie, 2002*).

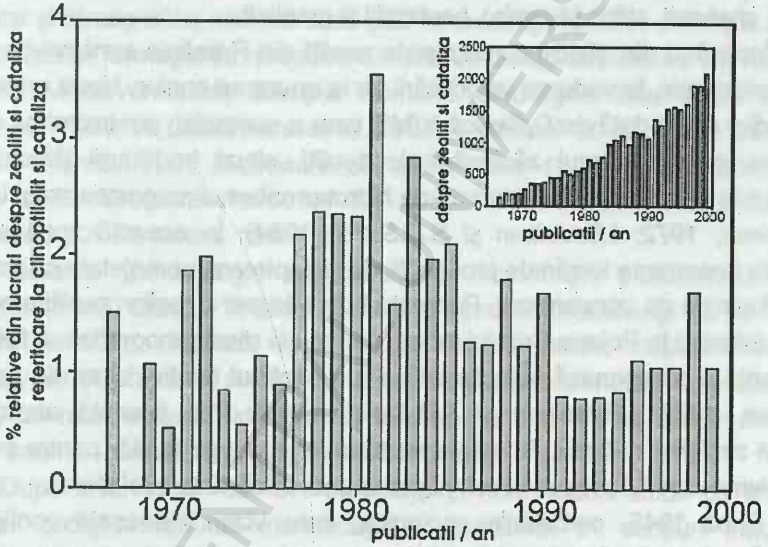


Figura I.1. Histograma lucrărilor prezentate în *Chemical Abstracts* referitoare la clinoptilolit şi cataliză până în anul 2000. In interior este dată histograma lucrărilor despre zeoliţi şi cataliză utilizată la normalizarea primei histograme. Maximul de la începutul anului 1980 este datorat creşterii activităţii de cercetare în fosta Uniune Sovietică (*Th. Armbruster, 2001*).

➢ Prezenţa mineralelor zeolitice în România a fost semnalată pentru prima dată de *M.J.Ackner (1855)* când, în sinteza ocurenţelor mineralogice din Transilvania, sunt menţionate 9 specii din aceste minerale. Semnalările lui *M.J.Ackner* sunt menţionate şi în Lexicoanele lui *V.Zepharovich (1859; 1873; 1893)* (după *I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). Până la 1900, o anumită importanţă a fost acordată ocurenţelor de zeoliţi din rocile magmatice, mai puţin ocurenţelor din tufurile vulcanice, acestea fiind consemnate în contextul unor lucrări de

geologie generală. Datele acumulate până la 1900 au fost sintetizate de *A.Koch* în monografia sa asupra Neogenului din Bazinul Transilvaniei.

➢ După anul 1900, deşi au fost iniţiate o serie de cercetări minuţioase asupra mineralogiei şi petrografiei tufurilor din Bazinul Transilvaniei, prima cercetare mai amplă asupra acestora a fost realizată de *I.Szádeczky*, care a studiat tufurile de la Cojocna (1914; 1917), Cluj (1916) şi Vişa (1917) (*după I. Mârza şi N.Mészároş, 1991*). Cu toate acestea, atenţia cercetătorilor a rămas îndreptată asupra ocurenţelor de zeoliţi din rocile magmatice (*B.Mauritz, 1911; S.V.Szentpetery, 1912; P.Poni şi D.M.Cădere, 1927; 1928* – după *I.Bedelean, 1972; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). În lista zeoliţilor din lucrările lui *D.M. Cădere (1928)* sunt prezentate următoarele varietăţi: natrolit, laumontit, analcim, mezolit, chabazit, stilbit (desmin), heulandit şi gmelinit.

➢ Începând din 1945 ocurenţele de zeoliţi din România sunt privite şi sub aspect economic, în vederea valorificării lor la epurarea apelor. Noua orientare a cercetărilor a fost dată de *D.Giuşcă (1945)* care a semnalat, pentru prima dată în România, prezenţa unui zăcământ de zeoliţi, situat în Munţii Bihorului, în formaţiunile epimetamorfice afectate de hidrotermalismul magmatismului laramic (*I.Bedelean, 1972; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). În această zonă au fost efectuate importante lucrări de prospecţiune şi explorare, completate cu încercări semiindustriale de concentrare. Perimetrul de aflorare a rocilor zeolitifere a fost ulterior extins şi în Poiana Crişului, unde, prin studii röentgenografice, a fost pusă în evidenţă o parageneză polimineralã cu un conţinut relativ ridicat de zeoliţi (*I. Bedelean, 1972; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). Prin această abordare a studiului zeoliţilor naturali, România se situa, în acea perioadă, printre puţinele ţări din lume care îşi propunea valorificarea unor zăcăminte zeolitifere.

➢ După 1945, cercetările geologice, care vizau îndeosebi configuraţia tectonică a Bazinului Transilvaniei, au inclus şi determinarea poziţiei litostratigrafice a tufurilor vulcanice din această zonă. O etapă de un elan remarcabil începe din anul 1950, când cercetările geologice şi geochimice efectuate asupra tufurilor vulcanice atât din Bazinul Transilvaniei, cât şi din alte zone ale ţării, au câştigat în profunzime şi diversitate. Cele mai importante direcţii care au jalonat cercetarea tufurilor vulcanice, în perioada la care am făcut referire, au fost: (1) petrografia şi vulcanologia tufurilor; (2) procesele de alterare (halmiroliză-epigeneză) a tufurilor vulcanice (zeolitizare, bentonitizare, celadonitizare); (3) valorificarea tufurilor vulcanice (*I.Mârza şi N.Mészároş, 1991*).

O importanţă deosebită, atât în investigaţiile ştiinţifice, cât şi în studiile tehnico-economice, s-a acordat tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei, acestea fiind şi cele mai valoroase din punct de vedere economic. Într-un număr

foarte mare de lucrări, mai mult sau mai puţin referitoare la mineralele zeolitice sau la tufurile vulcanice, au fost semnalate ocurenţe de zeoliţi în diferite zone ale ţării: depresiunile adiacente Bazinului Transilvaniei (Sighet, Şimleu, Baia Mare, Maramureş, Borod, Zarand, Braşov, Haţeg etc.) (*I.Mârza, 1974; I.Mârza şi I. Chintăuan, 1975; I.Bedelean şi M.Nedopaca, 1975; G.Pârvu et al., 1977; R. Cosma., 1982; A.Bărbat et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; V.Brana et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; I.Mârza şi L.D. Voiculescu, 1991; L.Ghergari et al., 1991; L.Ghergari şi T.Lazăr,1992*). De asemenea, a mai fost semnalată prezenţa tufurilor vulcanice în molasa subcarpatică şi în Depresiunea Getică (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; V.Brana et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza şi N.Mészároş, 1991*). Studiile geologice şi stratigrafice ulterioare au pus în evidenţă niveluri cineritice şi tufuri bentonitizate în formaţiunile neogene din diferite unităţi structurale din România: Platforma Moldovenească, Câmpia Română, Dobrogea Meridională etc. (*N. Macarovici, 1956; Al.Chelărescu et al.,1956; C.Catană et al., 1982; L.Ionesi et al., 1991; L.Ionesi, 1995; C.Grasu et al., 1988; 1995; 1999; 2002; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989; Gr.Alexandrescu et al., 1984; 1991; P.Jeanrenaud, 1971; P. Jeanrenaud şi A.Saraiman, 1995*).

În lucrarea „Mineralogia topografică a României", *D.Rădulescu şi R. Dimitrescu* (1965) citează 11 specii de zeoliţi din diferite ocurenţe de pe teritoriul României: analcim, chabazit, epistilbit, gmelinit, heulandit, magneziolaumontit, laumontit, natrolit, mezolit, phillipsit şi stilbit. Ocurenţele citate sunt genetic legate exclusiv de manifestările hidrotermale tardive din fazele magmatismului iniţial-ofiolitic, laramic - banatitic şi neogen - subsecvent.

➢ După anul 1950, au fost efectuate şi numeroase studii cu privire la utilizarea zeoliţilor naturali identificaţi în România, în scopuri industriale: schimbători de ioni în dedurizarea apelor; decontaminarea apelor radioactive; depoluarea apelor reziduale; purificarea reactivilor chimici etc. Sub îndrumarea lui *M.Savul şi V.Ababi (1955)* au fost efectuate încercări de zeolitizare artificială a unor roci alcaline şi ulterior de sinteză a zeoliţilor sintetici utilizând, în special, precursori de origine minerală. Cu toate rezultatele încurajatoare obţinute în utilizarea practică a zeoliţilor naturali, aceştia nu au fost introduşi imediat în circuitul industrial, din cauza gradului de puritate relativ scăzut al rocilor zeolitifere, pe de o parte, şi a posibilităţilor de sinteză a zeoliţilor artificiali, pe de altă parte.

➢ După anul 1975, cercetarea tufurilor vulcanice din România a făcut obiectul unor variate teme de cercetare pentru valorificarea complexă a acestor minerale. La primul simpozion cu tema „*Valorificarea substanţelor nemetalifere*"

(1979, Cluj-Napoca) au fost prezentate rezultatele primelor investigaţii privind valorificarea prin introducerea în circuitul economic a tufurilor vulcanice zeolitifere din România. Direcţiile de perspectivă în utilizarea rocilor zeolitifere, schiţate la acest simpozion, converg spre ideea unei valorificări complexe a acestor minerale nemetalifere. În principiu, direcţiile de cercetare preconizate au fost următoarele: (1) descoperirea de noi zăcăminte şi caracterizarea lor din punct de vedere geologic şi geochimic; (2) studii asupra genezei zeoliţilor autigeni din tufurile vulcanice; (3) studii asupra zeolitizării artificiale a unor roci şi sintezelor de zeoliţi modificaţi; (4) studii tehnologice privind posibilităţile de valorificare a zeoliţilor naturali prin diversificarea domeniilor de utilizare.

➢ După 1990 se remarcă o perioadă de relativă stagnare în cercetarea ştiinţifică şi tehnologică din acest domeniu. Atât studiile geologice şi geochimice de teren, cât şi cele de laborator sunt limitate ca număr, profunzime şi arie de extindere. Definitoriu pentru perioada de după 1990 pare a fi tendinţa de sinteză a datelor geologice şi geochimice acumulate şi detalierea unor aspecte geochimice sau fizico-chimice ale procesului de zeolitizare (*D.Bulgariu, 2002*).

➢ Studiile referitoare la geochimia procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice, chiar şi pe plan internaţional, au apărut ceva mai târziu, comparativ cu cercetările geologice, petrografice şi mineralogice efectuate asupra acestor roci (*F.A.Mumpton, 1977; J.R.Boles, 1985; R.L.Hay şi R.A.Sheppard, 2001; T. Christie et al., 2002*). Cu toate că în aproape fiecare studiu efectuat asupra tufurile vulcanice erau consemnate diferite opinii şi ipoteze referitoare la geneza zeoliţilor, totuşi acestea nu puteau oferi decât o interpretare sumară şi extrem de generală a procesului de zeolitizare.

Primele modele de interpretare a procesului de zeolitizare au fost fundamentate în principal pe consideraţii de ordin geologic şi geochimic, astfel că procesele fizico-chimice prin care se realizează geneza zeoliţilor autigeni, erau schiţate în baza unor supoziţii care, de cele mai multe ori, nu erau concordante cu datele teoretice şi experimentale. În plus, aceste modele aveau un caracter particular, aplicabilitatea lor fiind restrânsă la tufuri vulcanice de un anumit tip genetic. Studiile teoretice şi experimentale privind procesele fizico-chimice de la interfaţa mineral / soluţie (care intervin în mecanismele de formare a mineralelor zeolitice), studiul echilibrelor minerale şi domeniilor de stabilitate a diferitelor faze minerale, modelările teoretice şi experimentale ale proceselor minerale etc, au evidenţiat necesitatea abordării problematicii procesului de zeolitizare într-o manieră unificată şi interdisciplinară.

➢ Până în prezent, în literatura de specialitate sunt descrise un număr relativ mare de modele genetice pentru zeoliţi (*R.C.Surdam, 1977; R.L.Hay şi R.A.*

Sheppard, 1977; 2001; J.R.Boles, 1977; A.Langella et al., 2001; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001 M.Utada, 2001; D.W.Ming şi J.L.Boettinger, 2001). În esenţă, studiile referitoare la procesul de zeolitizare (care au vizat geochimia procesului global) au urmărit cele patru posibilităţi genetice majore ale mineralelor zeolitice: magmatic, metamorfic, diagenetic şi supergen, considerate de obicei în mod independent. Dintre modelele referitoare la geneza zeoliţilor în tufurile vulcanice, un grad mai mare de generalitate şi mai frecvent utilizate sunt modelele elaborate de *R.A.Sheppard şi A.J.Gude* (1968; 1973); *R.A.Sheppard* (1970; 1991; 1993), *R.L.Hay* (1963; 1966; 1993); *A.Iijima şi M.Utada* (1972); *A.Iijima şi S.Oghihara* (1993); *E.Senderov (*1988; 1993); *M.de'Gennaro şi C.Collela* (1991); *M.de'Gennaro şi M.Addabo* (1993).

➢ Geochimia procesului de zeolitizare a intrat relativ rapid şi în atenţia specialiştilor români. Primele studii se refereau la ocurenţele de zeoliţi din rocile magmatice, legate în general de manifestările hidrotermal tardive din fazele magmatismului iniţial - ofiolitic, laramic - banatitic şi neogen - subsecvent (*D. Rădulescu şi R.Dimitrescu, 1965; 1982; I.Bedelean, 1972; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984*). În 1966, *H.G.Kräutner*, în urma studiului ocurenţelor de metalaumontit, argumentează prezenţa unui facies zeolitic legat de dezvoltarea metamorfismului banatitic din zona Ruşchiţa-Banat. Ulterior, aproape orice studiu petrografic sau mineralogic elaborat conţinea şi o serie de comentarii referitoare la problema genezei zeoliţilor şi a faciesului zeolitic. Un studiu amplu şi minuţios asupra fenomenului de zeolitizare a fost realizat de *I.Bedelean (1972)* asupra ocurenţelor de zeoliţi din Munţii Apuseni, cu referiri şi la alte ocurenţe de acelaşi tip din ţară. Cercetările întreprinse de *I.Bedelean şi colab.* au fost sintetizate în prima monografie din România referitoare la zeoliţii naturali (*I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). Ulterior, concluziile şi ipotezele formulate de *I.Bedelean (1972)* au fost preluate şi dezvoltate fără modificări semnificative.

➢ Problema procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice de pe teritoriul României a preocupat de asemenea un număr mare de specialişti. Cele mai multe studii efectuate în acest sens au preluat diferite modele şi interpretări existente din literatura de specialitate, care au fost particularizate şi aplicate pentru cazul tufurilor vulcanice din România. Volumul mare de date acumulate referitoare la geologia, petrografia, mineralogia şi geochimia tufurilor vulcanice a permis conturarea unor aspecte referitoare la geneza zeoliţilor în condiţii diagenetice şi supergene, paragenezele mineralelor zeolitice şi geochimia procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice (*I.Bedelean, 1972; 1982; I.Mârza, 1974; I.Mureşan, 1972; 1975; Gh.Istrate et al., 1979; Gh.Istrate, 1980; R.Cosma, 1982; L.Literat, 1983; I. Seghedi şi V.Pomârleanu, 1983; I.Bedelean şi S.D.*

Stoici, 1984; I.Mârza et al., 1985; 1991; L.Ghergari et al., 1991; 1992; L.Matei et al., 1987; I.Seghedi şi Al.Szakács, 1991). Deşi contribuţiile aduse de aceste studii sunt în mod indiscutabil valoroase, totuşi ele au predominant caracter descriptiv, oferind doar posibilitatea unor interpretări calitative asupra geochimiei procesului de zeolitizare. De asemenea, concluziile acestor studii rezultă, în cea mai mare parte, din consideraţii de ordin geologico-petrografic şi mai puţin din datele geochimice sau fizico-chimice. Remarcabil este faptul că, deşi fundamentate mai mult pe consideraţii de ordin geologic, petrografic, mineralogic şi geochimic, concluziile subliniate în aceste lucrări sunt confirmate, într-o anumită măsură, de studiile bazate de metodele şi conceptele geochimiei fizice.

➢ Abordări ale geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice, bazate pe conceptele şi metodele geochimiei fizice, dintr-un motiv sau altul, au apărut relativ recent în literatura ştiinţifică din România. Lucrările de acest gen, deşi consistente din punct de vedere teoretic şi experimental, apar sporadic şi disparat, lipsindu-le aportul unor generalizări şi consecvenţa aplicaţiilor concrete. Deşi în majoritatea studiilor mineralogico-petrografice efectuate asupra tufurilor vulcanice din România sunt discutate şi diferite aspecte referitoare la procesul de zeolitizare, totuşi numărul lucrărilor care vizează explicit această problemă este extrem de redus – cca 4,87 % din numărul studiilor din fluxul principal de publicaţii. În *figura II.27* (capitolul II) este prezentată ponderea relativă a studiilor referitoare la tufurile vulcanice zeolitice şi zeoliţii naturali din România până în anul 2002, în funcţie de amplasarea geografică a zăcămintelor şi în raport cu direcţiile prioritare de cercetare din domeniu. Conform acestei statistici, studiile care abordează geochimia procesului de zeolitizare reprezintă cca 5 %, raportat la cca 700 de studii existente în fluxul principal de publicaţii din România.

Pe plan mondial, studiile bazate pe modelarea sistemelor şi proceselor minerale constituie una dintre direcţiile de prioritate ale cercetării din domeniul geochimiei şi geologie. Sub aspectul metodologiilor experimentale aplicate şi al modelelor de interpretare, majoritatea studiilor care au apărut în România referitoare la geochimia procesului de zeolitizare sunt lipsite de un suport analitic riguros şi de consistenţa unor modele teoretice veritabile. Din acest punct de vedere, analiza la nivel de tendinţe indică un decalaj evident între studiile efectuate în România şi studiile existente pe plan internaţional.

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II
DELIMITĂRI CONCEPTUALE

II.1. CLASIFICAREA ŞI NOMENCLATURA TUFURILOR VULCANICE

II.1-1. Clasificarea tufurilor vulcanice după criterii petrografice

Problema definirii şi clasificării tufurilor vulcanice este numai aparent simplă, însăşi existenţa mai multor termeni utilizaţi pentru denumirea acestor roci relevând complexitatea deosebită a problemei. Literatura de specialitate evidenţiază vii controverse cu privire la adoptarea unuia sau altuia dintre termenii existenţi pentru definirea tufurilor vulcanice sau cu privire la adoptarea uneia sau alteia dintre clasificările existente pentru aceste roci (*W.A.Deer et al., 1963; R.L. Folk, 1968; L.B.Sand şi F.A.Mumpton, 1976; R.L.Hay, 1977; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; H.Gottardi şi E.Galli, 1985; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; R.L.Hay şi R.A.Sheppard, 2001*). Diversitatea nomenclaturii şi criteriilor de clasificare a tufurilor vulcanice este determinată de caracterul „dual" al acestor roci, magmatice prin natura lor mineralogică şi sedimentare prin modul lor de formare.

În general, nomenclatura şi clasificarea tufurilor vulcanice se face în raport cu diferite criterii particulare: granulometria, natura petrografică a componenţilor dominanţi, natura magmei din care provine materialul vulcanic, conţinutul de zeoliţi, tipul de alterare dominant al rocii, criterii genetice, criterii structurale etc. În acest capitol nu vom insista decât asupra unor aspecte, considerate de noi importante, pentru interpretarea geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice.

Tabelul II.1. Clasificarea şi nomenclatura rocilor piroclastice după criteriul granulometric (*D.Rădulescu şi N.Anastasiu, 1979*).

Dimensiunile particulelor, mm	Depozite neconsolidate	Depozite consolidate	Observaţii
Ø > 64	Bombe	Aglomerat	Cimentate printr-o matrice de tuf.
		Aglutinat	Absenţa matricei de tuf; cimentare printr-o matrice sticloasă.
64 > Ø > 32	Blocuri	Brecii piroclastice	Cimentare într-o masă fundamentală, obişnuit tufacee.
32 > Ø > 4	Lapili	Tufuri lapilice	Ciment constituit din material tufaceu, fin granular.
Ø < 4	Cenuşă	Tuf vulcanic	Echivalentul consolidat al cenuşii vulcanice
		Roci tufacee (tufit)	Sedimente hibride vulcanogen – sedimentare.

După *N.Anastasiu şi colab. (1998)*, tufurile vulcanice sunt încadrate în categoria rocilor piroclastice fine, formate din elemente de natură vulcanică

BCU IAŞI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

având dimensiuni < 2 mm (*tabelul II.1*). Utilizarea termenului de tuf vulcanic - ca sinonim al cineritului, dar cu o extindere asupra dimensiunilor medii - este contestată de o serie de cercetători, sub pretextul că ar crea confuzie cu unele depozite sedimentare denumite prin acelaşi termen. În unele lucrări de specialitate, termenul de cinerit (sinonim cu termenul *tephra*) este restrâns numai la depozitele fine, neconsolidate sau slab consolidate (*I.Petreuş, 1977; D. Rădulescu şi N.Anastasiu, 1979; R.Schmidt, 1979; A.Iijima, 1980; R.V.Fischer şi H.V.Schiminche, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; R.L.Hay şi R.A.Sheppard, 2001; T.Christie et al., 2002*).

Piroclastitul defineşte o colectivitate largă de roci, rezultate sub efectul activităţii vulcanice – vulcanoclastice, constituite din claste de natură vulcanică (piroclaste) uniforme sau heterogene granulometric şi compoziţional, reprezentând sticlă vulcanică (vitroclaste) şi vulcanocristaloclaste, lapili, bombe şi blocuri vulcanice (*figura II.1*). Acestora se pot adăuga particule (claste) nevulcanice, conducând la formarea piroclastelor epiclastice.

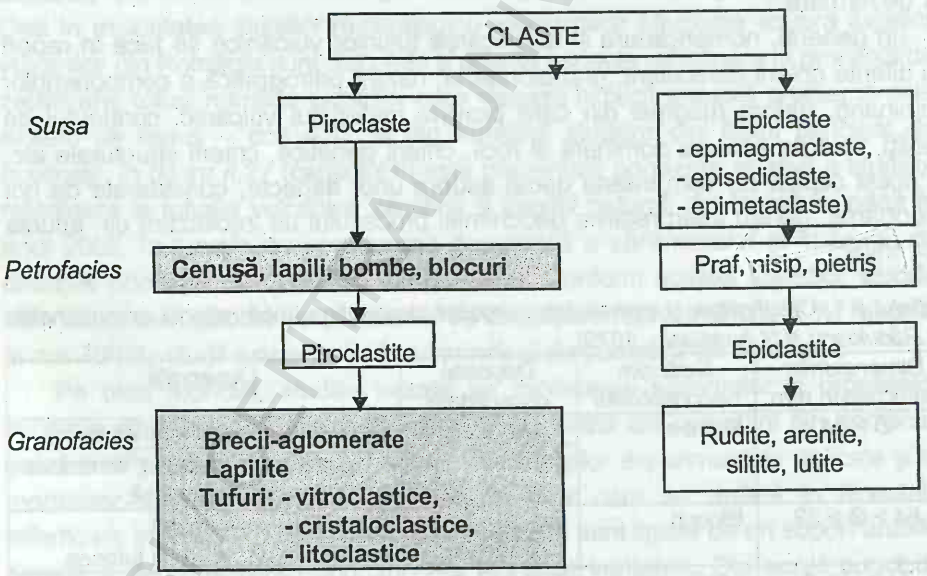


Figura II.1. Clasificarea clastelor (*I.Mârza et al., 1991*).

O clasificare mai generală a rocilor piroclastice, împreună cu terminologia adecvată, a fost propusă de *I.Mârza şi colab. (1991)* prin corelarea mai multor criterii: (1) natura procesului de fragmentare; (2) modul de transport şi depunere a materialului vulcanic; (3) raportul cantitativ dintre materialul vulcanogen şi cel terigen din compoziţia rocii; (4) caracterul materialului vulcanic (direct sau

remaniat); (5) compoziţia petrografică şi mineralogică; (6) criterii procentual-granulometrice. În *tabelul II.2* este prezentată clasificarea granulometrică şi procentuală a rocilor piroclastice.

Materialul vulcanogen ce intră în componenţa depozitelor epiclastice (epiclastitelor) poate proveni din activitate vulcanică directă (piroclaste) sau indirect, reprezentând material vulcanogen – remaniat, respectiv epiclaste vulcanogene sau vulcanoepiclaste.

Tabelul II.2. Clasificarea granulometrică şi procentuală a rocilor piroclastice (*N.Anastasiu şi I.Mârza, 1991- după I.Mârza et al., 1991*).

Epiclatite , %	0	10	40	60	90	100
	Piroclastice	Piroclastite epiclastice	Tufite	Epiclastite piroclastice	Epiclastite	
Piroclaste,%	100	90	60	40	10	0
64 mm	Brecii piroclastice	Brecii piroepiclastice		Brecii şi conglomerate piroclastice (tufacee)	Brecii şi conglomerate	
32 mm	Microbrecii piroclastice	Lapilite conglomeratice				
	Lapilite		Tufite lapilice	Brecii şi conglomeratice (lapilice)		
2 mm	Tufuri: -grosiere	Tufuri grezoase	Tufite	Gresii (nisipuri) tufacee (pirolitice – vitrolitice – cristalolitice)	Gresii	
0,5 mm	- mediu granulare					
0,063 mm	- fine	Tufuri siltice		Siltite tufacee	Siltite	
0,004 mm						

Progresele recente ale vulcanologiei, respectiv recunoaşterea şi identificarea mecanismelor de desfăşurare a proceselor legate direct sau indirect de erupţiile vulcanice explozive, au deschis calea sistematizării genetice a depozitelor care se formează în cursul acestora. În raport cu principalele mecanisme explozive consemnate în erupţiile vulcanice, se pot distinge trei grupe principale de depozite piroclastice (*R.V.Fischer şi H.V.Schmincke, 1984* - după *I.Mârza et al., 1991*): (1) depozite de cădere piroclastică (*pyroclastic fall deposits*); (2) depozite de curgere piroclastică (*pyroclastic flow deposits*); (3) depozite de val piroclastic (*pyroclastic surge deposits*). O categorie aparte de piroclastite se formează în decursul unor procese legate direct sau indirect de exploziile vulcanice, sau chiar de activitatea efuzivă; avalanşele şi curgerile în masă de material vulcanic fragmentat sunt denumite generic „curgeri de debrite" (*debris flow*), în cadrul cărora „laharul" reprezintă un caz particular.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul particular al tufurilor vulcanice, o clasificarea genetică a acestora cuprinde: (1) tufuri de cădere; (2) tufuri de curgere; (3) tufuri de val piroclastic. În cadrul fiecărei grupe sunt posibile subdiviziuni genetice descriptibile pe măsura gradului de cunoaştere a depozitului: tuf fin de cădere plinian, tuf lapilic de curgere sudat, tuf grosier de val piroclastic etc. Dacă se iau în considerare diferite caracteristici ale rocii (compoziţia chimică, mineralogică sau petrografică, aspectul, textura, structura, granulometria etc) se pot delimita diferite varietăţi de tufuri vulcanice: friabile sau consolidate (cimentate sau sudate), compacte sau poroase; vitroclastice, cristaloclastice sau litoclastice (inclusiv varietăţile de tranziţie); acide, bazice sau intermediare; riolitice, andezitice, dacitice, bazaltice etc (*R.V.Fischer şi H.V.Schimncke, 1984; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A. Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; N.Anastasiu et al., 1998*).

Tufurile vulcanice vitroclastice: conţin mai mult de 50 % sticlă vulcanică, cantitativ urmând: fragmente de cuarţ, feldspaţi şi fragmente litice. Cele mai frecvente şi mai mari mase de tufuri vulcanice vitroclastice sunt cele derivate din magme riolitice şi dacitice, mai puţin frecvent din magme andezitice şi trahitice şi foarte rar din magme bazaltice (*I.Petreuş, 1977; R.V.Fischer şi H.V.Schimncke, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). Apartenenţa magmatică a tufurilor vitroclastice se poate determina prin analize chimice. Din acest punct de vedere se pot deosebi tufuri vulcanice acide, intermediare şi bazice.

Tufurile vitroclastice acide şi intermediare. Dintre acestea cele mai importante sunt tufurile riolitice. După modul de transport, acestea pot fi grupate în două categorii: (a) tufuri riolitice produse ale depunerilor din aer, care ilustrează efectele sortării gravitaţionale, atât în dimensiuni, cât şi în compoziţie; (b) tufuri riolitice depozitate din nori arzători sau din curgeri de tufuri incandescente, care de obicei prezintă o sortare slabă şi sunt denumite prin termenul de *ignimbrite* (*I.Petreuş, 1977; D.Rădulescu şi N.Anastasiu, 1979; N. Anastasiu et al., 1998*). Tufurile riolitice masive (ignimbritele) depuse din norii arzători cuprind doi termeni extremi: un termen numit *sillar*, incluzând tufurile în care compactizarea este în principal rezultatul cristalizării printr-o acţiune pneumatolitică, şi un termen ce corespunde *tufurilor sudate*, care macroscopic apar ca un riolit felsitic sau pot prezenta o structură de obsidian.

Tufurile vitroclastice bazice. Sticla vulcanică bazică ideală poartă numele de *sideromelan*, iar fragmentele sale consolidate formează roca numită *tuf sideromelanic*. Cele mai abundente dintre depozitele piroclastice bazice sunt *tufurile palagonitice*. Acestea constau în principal din sticlă sideromelanică care a fost alterată, când era încă fierbinte, în contact cu vaporii de apă. Tufurile palagonitice sunt legate de vulcanismul submarin şi de erupţiile continentale

bazaltice din regiunile caracterizate prin pânze puternice de ape subterane (*I. Petreuş, 1977; D.Rădulescu şi N.Anastasiu, 1979*).

Tufurile vulcanice cristaloclastice: conţin mai mult de 50 % cristaloclaste ideomorfe (sau fragmente ale acestora), cristale de cuarţ, feldspaţi, amfiboli, piroxeni, biotit, olivine etc, în funcţie de natura lavei din care provin. Sunt mai comune cele de natură acidă şi mai rar cele bazice. Cristaloclastele din aceste tufuri pot avea trei origini diferite: (**a**) pot proveni din magma în sine care a fost ejectată în cursul procesului său de cristalizare, când era formată dintr-un amestec de cristale şi lichid; aceste cristale vor constitui componenţii esenţiali ai tufului; (**b**) pot fi derivate din rocile consolidate ale craterului vulcanic (componentele accesorii ale tufului); (**c**) pot proveni din formaţiunile aflate la baza vulcanului în care acesta şi-a creat canalul de erupţie (componenţii accidentali ai tufului).

Tufurile cristaloclastice de natura trahitică se denumesc uzual prin termenul de „*trass*" (în limba germană) sau prin termenul de „*puzzolane*" (în limba italiană) (*I.Petreuş, 1977; R.A.Sheppard şi G.J.Simandl, 1999*).

Tufurile vulcanice litoclastice: conţin peste 50 % fragmente de roci sedimentare sau metamorfice. Fragmentele de roci care apar în aceste tufuri aparţin, în mod obişnuit, lavelor unei clase asemănătoare celei care erupe; pot reprezenta porţiuni din conul vulcanic deja format. De regulă însă, ele provin din distrugerea unei cruste solidificate, mai mult sau mai puţin cristalizată, formată în timpul unei perioade de calm a activităţii vulcanului. În unele cazuri se pot găsi fragmente de roci sedimentare şi metamorfice rupte din formaţiunile pe care le străbate canalul de alimentare a vulcanului (*I.Petreuş, 1977; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; N.Anastasiu et al., 1998*).

Tufitele (rocile tufacee): sunt sedimente hibride formate din amestecul materialului piroclastic, ejectat şi ajuns într-un bazin de sedimentare în urma unui transport, cu materialul propriu al bazinului de sedimentare. Există treceri gradate de la tufuri, prin intermediul rocilor hibride, la roca sedimentară fără material piroclastic (*I.Mârza et al., 1991; N.Anastasiu et al., 1998*).

II.1-2. Clasificarea tufurilor vulcanice după criterii geochimice

Pe baza conţinutului de minerale zeolitice şi a tipului de zeolit cantitativ dominant în rocă, a fost adoptată următoarea clasificare a tufurilor vulcanice (*L.B.Sand şi F.A.Mumpton, 1976; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989*): (**1**) „zeolitit": depozite piroclastice cu un conţinut de zeoliţi mai mare de 50 %; (**2**) „roci zeolitifere": depozite piroclastice cu un conţinut de zeoliţi cuprins între 25÷50 %; (**3**) „roci conţinând zeoliţi": depozite piroclastice cu un conţinut de zeoliţi cuprins între 10÷25 %; (**4**) tufuri vulcanice nezeolitizate.

Tabelul II.3. Caracteristicile tufurilor vulcanice în funcţie de tipul sistemului hidrogeochimic în care s-a realizat geneza lor.

Tipul sistemului hidrogeochimic	Caracteristici; observaţii	Ocurenţe
Sisteme hidrogeochimice închise	➢ Zonare orizontală cu dezvoltarea concentrică a faciesurilor mineralogice (3-6 faciesuri). ➢ Interstratificate cu bentonite şi aleurite. ➢ Condiţii: bazine închise ale lacurilor saline – alcaline; conţinut ridicat de CO_3^{2-} şi pH = 9,0 ÷ 9,5 ➢ Zeoliţi caracteristici: **phillipsit, clinoptilolit, erionit**; subordonat: *chabazit, mordenit* (forme cu sodiu şi forme cu calciu şi sodiu); particular: *analcim* asociat cu feldspat potasic.	➢ V. Pine, District Bureka, Nevada - SUA ➢ V. Jersey, District Perhing, Nevada – SUA. ➢ Lacul Tecopra, District Shoshone,California-SUA. ➢ Wikieup, Arizona – SUA ➢ Bim, Fermont, Woyoming – SUA ➢ Bowie, Graham şi Cochise, Noul Wales de Sud, Australia. ➢ Sydney, Noul Wales de Sud, Australia.
Sisteme hidrogeochimice deschise	➢ Zonare pe verticală, 3-5 faciesuri mineralogice. ➢ Condiţii: lacuri cu apă dulce, suprafeţe uscate (acumulări de „tephra". ➢ Zeoliţi caracteristici: **clinoptilolit, mordenit**; subordonat: *chabazit, erionit* şi *analcim* asociat cu feldspat potasic şi cuarţ.	➢ Formaţiunea John Day, Oregon – SUA. ➢ Formaţiunea Green River, Woyoming, Utah şi Colorado, SUA. ➢ Campania şi Latium, Italia. ➢ Bazinul Transilvaniei, România.
Medii marine	➢ Condiţii: zona superficială a sedimentelor (temperatură scăzută), uneori şi în condiţii mai energice; salinitate normală, pH = 7 ÷ 8. ➢ Sedimente marine exondate: zonare verticală; zeoliţi caracteristici: **clinoptilolit, mordenit**; subordonat *laumontit* (în forme cu metale alcaline sau alcalino-pământoase) şi **analcim** asociat cu feldspat potasic. ➢ Sedimente marine de adâncime: caracteristici – zeoliţii alcalini: **clinoptilolit, phillpisit**; subordonat: *analcim*; rar: *erionit, mordenit* şi sporadic: *natrolit.*	➢ Formaţiunea John Day, Oregon – SUA. ➢ Insulele Hawai. ➢ Odate, Aizu, Kuroko, Hanawa – Japonia. ➢ Kurdzhali, Bulgaria. ➢ Las Villas, Oriente, Camaguey, Cuba. ➢ Munţii Tokay, Ungaria. ➢ Insulele Ischia, Prociada, Vivara, Italia.
Hidroterme active	➢ Zonare verticală, **clinoptilolit** şi **mordenit** în zonele „reci"; **analcim, laumontit** şi **wairakit** în zonele „calde".	➢ Wairakei, Noua Zeelandă. ➢ Paujetka, Kamceatka, Rusia.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Pentru studiile geochimice mai utilă este clasificarea tufurilor vulcanice în funcţie de caracteristicile fizico-chimice ale sistemelor hidrogeochimice în care se formează roca (*S.P.Jdanov şi E.H.Egorova, 1968; A.Iijima şi M.Utada, 1972; L.B.Sand şi F.A.Mumpton, 1976; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989; R.A.Sheppard şi G.J.Simandl, 1999; A.Langella et al., 2001; R.A. Sheppard şi R.L.Hay, 2001*). Această clasificare, deşi vizează o sistematizare mai generală a acumulărilor de zeoliţi din rocile sedimentare, este foarte utilă în interpretările geochimice, deoarece evidenţiază influenţele factorilor fizico-chimici ai mediului asupra dinamicii procesului de zeolitizare. Conform acestei clasificări, tufurile vulcanice pot fi încadrate în următoarele grupe: (**1**) tufuri vulcanice formate în sisteme hidrogeochimice închise (de obicei, lacuri saline, cu salinitate normală sau hipersaline); (**2**) tufuri vulcanice formate în sisteme hidrogeochimice deschise (facies dulcicol sau sisteme cu apă meteorică); (**3**) tufuri vulcanice formate în bazine marine (sedimente marine exondate sau sedimente marine de adâncime); (**4**) tufuri vulcanice formate sub acţiunea soluţiilor hidrotermale sau a izvoarelor termale (hidroterme). În *tabelul II.3* sunt prezentate principalele caracteristici ale tufurilor vulcanice în funcţie de tipul sistemului hidrogeochimic în care s-a realizat geneza lor.

II.2. CLASIFICAREA ŞI NOMENCLATURA ZEOLIŢILOR NATURALI

II.2-1. Consideraţii generale

În lucrările de mineralogie tehnică, zeoliţii sunt incluşi în clasa porotectosilicaţilor, alături de alte materiale cu structură cristalină asemănătoare acestora (*figura II.2*), la care însă capacitatea de schimb ionic este mai mică sau lipseşte. Noile materiale de tip zeolitic corespund formulei generale (*E.Popovici, 1996*):

$$M_xM`_yN_z[T_mT`_n \ldots O_{2(m+n+\ldots)\varepsilon}(OH)2\varepsilon].(OH)_{br}(aq)_p \cdot qQ \qquad (II.1)$$

în care, reţeaua anionică cuprinde în centrele tetraedrelor o mare varietate de atomi T: Si, Al, Be, B, Ga, Ge, P, As, Fe, Cr etc., iar M şi M` reprezintă cationii metalici de schimb, respectiv cationii neschimbabili; N – cationi nemetalici; aq – apă legată chimic; Q – molecule de apă adsorbite.

Conform recomandărilor Asociaţiei Internaţionale a Zeoliţilor, sunt recunoscute, clasificate şi codificate cca 96 de structuri zeolitice şi de tip zeolitic (*W.M.Meyer şi D.H.Olsen, 1992; E.Popovici, 1996; D.S.Coombs et al., 1998; Ch. Baerlocher et al., 2001*). În *tabelul A.2-1 (anexa 2)* este prezentată codificarea principalelor structuri zeolitice şi de tip zeolitic.

În clasa porotectosilicaţilor sunt incluşi (*D.W.Breck, 1967; W.M.Meyer, 1988; M.Cruceanu et al., 1986*):

BCU CENTRALA UNIVERSITARY

1. Zeoliţii ZSM- formula oxidică generală: $(M_2O).x(R_2O).y(SiO_2).z(Al_2O_3).H_2O$
2. Zeoliţii silicalit - formula oxidică generală: $w(M_2O).\ x(R_2O).\ y(SiO_2).\ H_2O$
3. Zeoliţii silicaţi - formula oxidică generală:
$w(M_2O).\ x(R_2O).\ y(SiO_2).\ (M`_2O_3)$; (M`= Fe; Cr; As; B; V; Sb; Ga etc.).

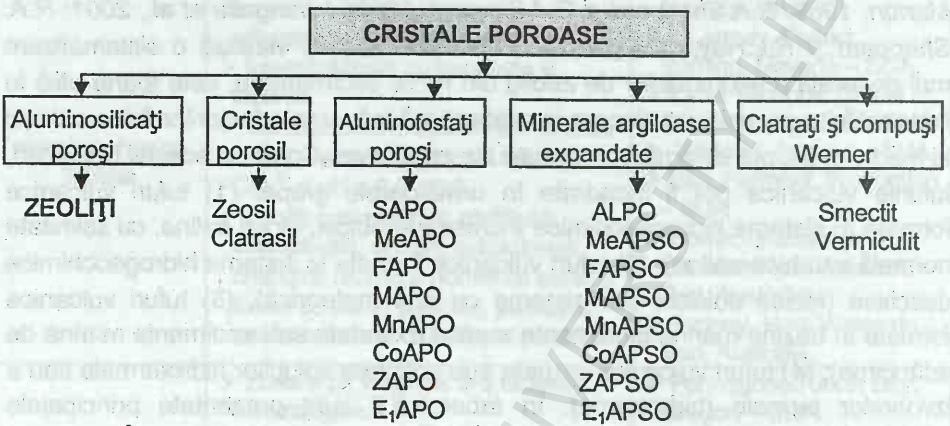


Figura II.2. Încadrarea zeoliţilor şi a materialelor de tip zeolitic în clasa cristalelor poroase (*E.Popovici, 1996*).

Zeoliţii definesc o grupă de minerale aluminosilicatice cristaline, hidratate, cu structură de reţea tridimensională de tetraedre $(Al,Si)O_4$ (tectosilicaţi), ce includ cavităţi cu forme şi dimensiuni specifice, ocupate în condiţii normale, cu molecule de apă şi cationi. Cavităţile zeolitice comunică între ele în una, două sau trei direcţii, prin eliminarea reversibilă a apei zeolitice, formându-se un sistem de canale mono-, bi- sau tridimensionale (*I.Bedelean, 1972; M.Flanigen, 1977; V.Ianovici et al., 1979; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986; D.Negoiu şi M.Negoiu, 1987; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989; E.Popovoci, 1996; T.Armbruster şi M.E.Günter, 2001; E.Passaglia şi R.A.Sheppard, 2001*).

J.Davidovits (1991) defineşte prin termenul de *geopolimeri* structurile tridimensionale amorfe sau semicristaline de tipul: (1) poli(sialat): -Si—O--Al--O-; (2) poli(sialat-siloxo): -Si-O-Al-O-Si-O- şi (3) poli(sialat-disiloxo): -Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- (sialat fiind abrevierea de la silico-oxo-aluminat) – *figura II.3.* În baza acestui concept, majoritatea zeoliţilor, naturali şi sintetici, pot fi încadraţi în cele trei clase de *geopolimeri.* După unele opinii, această încadrare a zeoliţilor naturali în categoria geopolimerilor este oarecum forţată dacă se ţine cont de caracteristicile chimico-structurale şi condiţiile de formare ale zeoliţilor naturali – *figura II.4.* Sinteza geopolimerilor nu reclamă neapărat condiţii hidrotermale, iar cinetica proceselor de *geo-polimerizare* este semnificativ diferită de cea a proceselor de zeolitizare.

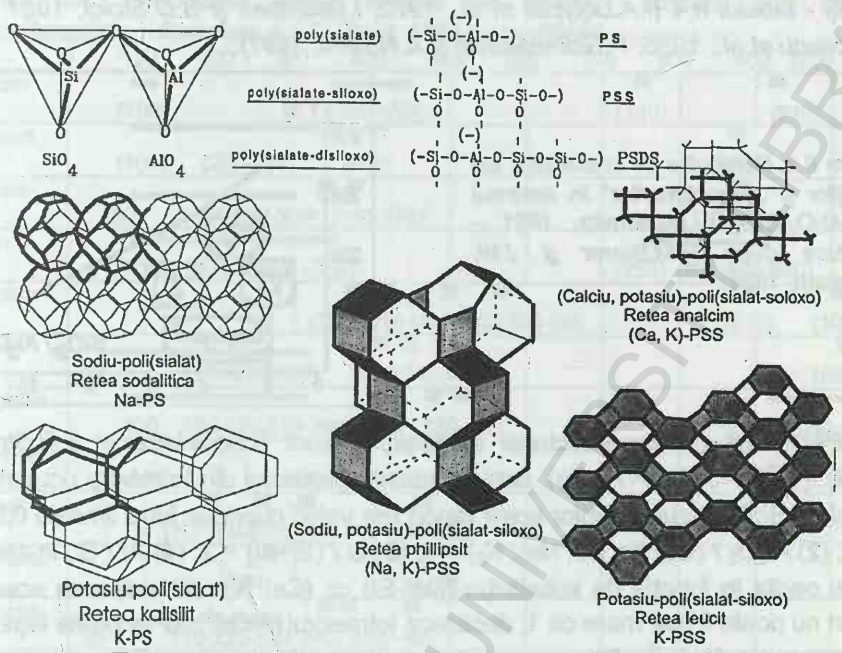


Figura II.3. Geopolimeri Mn-(-Si-O-Al-O-)$_n$ poli(sialat), Mn-(-Si-O-Al-O-Si-O-)$_n$ poli(sialat-siloxo) şi structuri similare (*J.Davidovitz, 1991*).

Din punct de vedere geochimic, zeoliţii reprezintă o grupă de aluminosilicaţi hidrataţi ai elementelor alcaline şi alcalino-pământoase, cu proprietăţi specifice de substituţie. Formula chimică generală poate fi redată astfel:

$$(R^+, 1{,}5.R^{2+})_x\,[Al_xSi_xO_{2(x+y)}]\,.\,zH_2O \qquad (II.2)$$

în care: $x < y$; R^+ = Na (K, Li etc.); R^{2+} = Ca (Ba, Sr, Mg etc.)

Spre deosebire de feldspaţi, în care ionii: Na^+; K^+; Ca^{2+} se dispun în cavităţi relativ mici, unde sunt înconjuraţi în întregime de atomii de oxigen ai carcasei şi la care substituţiile ionice sunt însoţite obligatoriu de schimbarea raportului Si / Al, la zeoliţi cavităţile carcasei aluminosilicatice sunt mult mai mari, acestea putând comunica între ele prin pori de intrare mai mici (*H.Gottardi şi E.Galli, 1985; T.Armbruster şi M.E.Günter, 2001; E.Passaglia şi R.A.Sheppard, 2001; Ch.Baerlocher et al., 2001*).

Cantitatea de apă din zeoliţi este variabilă. În mod normal numărul de molecule de apă nu depăşeşte jumătate din numărul atomilor de oxigen din complexul anionic. Deshidratarea zeoliţilor este reversibilă şi continuă, iar procesul se consideră practic complet la cca 250°C. Diagramele termice sunt caracteristice şi servesc la diagnosticarea şi diferenţierea diferitelor varietăţi de

zeoliţi - *tabelul II.4 (I.A.Belytski et al., 1972; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M. Cruceanu et al., 1986; P.Sidheswaran şi A.N.Bhat, 1997).*

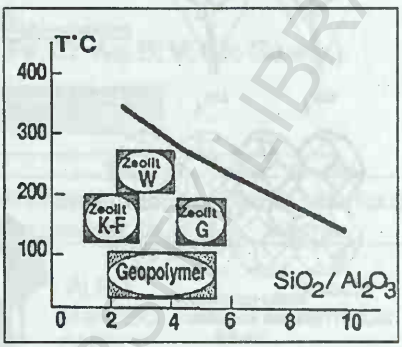


Figura II.4. Domeniile de cristalizare ale zeoliţilor şi „geopolimerilor" în sistemul K_2O-Al_2O_3-SiO_2 (*J.Davidovitz, 1991* – adaptare după *R.M.Barrer şi J.W. Baynham, 1956*).

Parametrii chimico-structurali ai zeoliţilor sunt (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*): (**1**) R = Si / (Si+Al+Fe), care reprezintă procentul din tetraedru ocupat cu atomi de Si; în cazul zeoliţilor acest raport are valori cuprinse între limitele 0,50÷ 0,87; (**2**) Al_2O_3 / (Ca; Sr; Ba; Na_2; K_2) = 1; (**3**) O / (Si+Al) = 2; (**4**) Al / Si, în zeoliţi poate oscila în funcţie de substituţia (Na, Si) ⇔ (Ca, Al), dar valoarea acestui raport nu poate fi mai mare ca 1, deoarece tetraedrul $[AlO_4]^{5-}$ nu se poate lega de alte tetraedre $[AlO_4]^{5-}$. De valoarea acestui raport este corelată şi stabilitatea diferitelor specii de zeoliţi în medii acide. La formarea carcasei mai pot lua parte şi ionii Fe(III), care pot substitui ionii Al(III), prezenţa ionului feric indicând un proces de degradare şi de micşorare a capacităţii de schimb cationic a zeoliţilor.

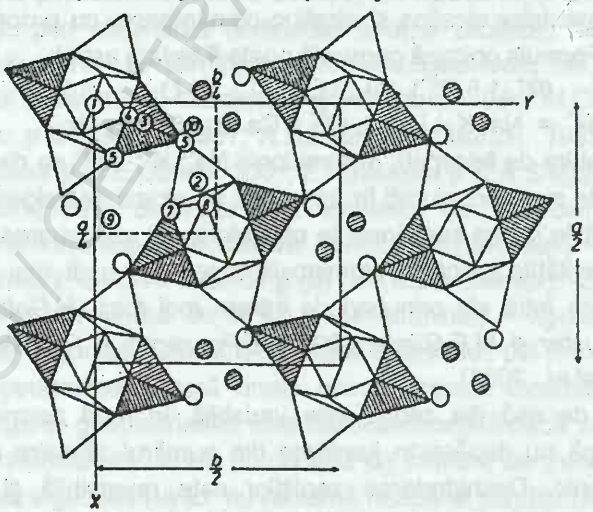
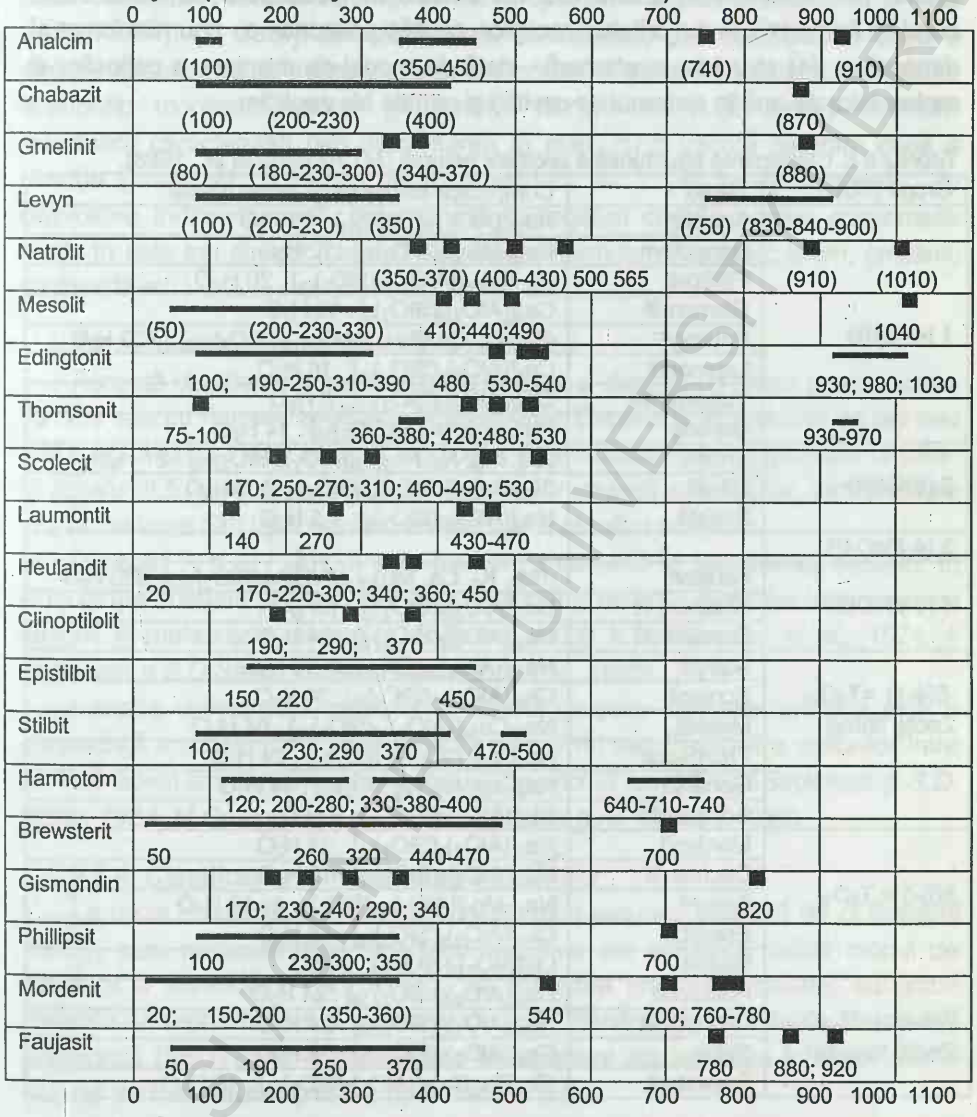


Figura II.5. Poziţia cationilor şi moleculelor de apă în structura natrolitului; cercuri pline = Na, cercuri goale = H_2O (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

Tabelul II.4. Principalele efecte termice ale zeoliţilor obţinute prin analize termodiferenţiale (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984 cu modificări*).



Formal, la nivelul reţelelor zeolitice, se pot deosebi următoarele niveluri structurale (*D.W.Breck, 1967; V.Ianovici et al., 1979; M.Cruceanu et al., 1986; W.M.Meyer şi D.H.Olsen, 1992; D.Bulgariu, 1998*) – *figura II.5*: (**1**) structura primară - dată de tetraedrele [TO_4]; (**2**) structura secundară - constituită dintr-un aranjament special de tetraedre [SiO_4] şi [AlO_4], pe care *Meyer (1968)* o

denumeşte *unitate secundară de construcţie a reţelei* (SBU); (3) structura terţiară rezultă prin asamblarea tridimensională a unităţilor secundare de construcţie, când se formează, la majoritatea zeoliţilor, cavităţi poliedrice cu anumite forme şi dimensiuni; (4) structura cuaternară - dată de modul de aranjare a cationilor şi moleculelor de apă în sistemul de cavităţi şi canale ale zeoliţilor.

Tabelul II.5. Clasificarea structurală a zeoliţilor naturali (*M.Cruceanu et al., 1986*).

Grupa (SBU)	Zeoliţi	Compoziţia celulei elementare ideale
1 (4=S4R)	Analcim	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}] \cdot 16\ H_2O$
	Harmotom	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}] \cdot 12\ H_2O$
	Phillipsit	$(K, Na)_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}] \cdot 20\ H_2O$
	Gismondit	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_8] \cdot 16\ H_2O$
	Paulingit	$(K_2, Na, Ca, Ba)_{76}[(AlO_2)_{152}(SiO_2)_{520}] \cdot 720\ H_2O$
	Laumontit	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{46}] \cdot 16\ H_2O$
	Yugawaralit	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}] \cdot 8\ H_2O$
	Garonit	$NaCa_{2,5}[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}] \cdot 14\ H_2O$
2 (6=S6R)	Erionit	$(Ca, Mg, K_2, Na_2)_{4,5}[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 27\ H_2O$
	Ofretit	$(K_2, Ca)_{2,7}[(AlO_2)_{5,4}(SiO_2)_{12,6}] \cdot 15H_2O$
	Sodalit	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_6] \cdot 7{,}5\ H_2O$
3 (4-4)=D4R	-	-
4 (6-6)=D6R	Faujasit	$(Na_2, K_2, Ca, Mg)_{29,5}[(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}] \cdot 235\ H_2O$
	Chabazit R	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 13H_2O$
	Gmelinit S	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{16}] \cdot 24\ H_2O$
5(4-1) $=T_5O_{10}$ Zeoliţi fibroşi	Natrolit	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}] \cdot 16\ H_2O$
	Scolecit	$Ca_8[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}] \cdot 24\ H_2O$
	Mesolit	$Na_{16}Ca_{16}[(AlO_2)_{48}(SiO_2)_{72}] \cdot 64\ H_2O$
	Thomsonit	$Na_4Ca_8[(AlO_2)_{20}(SiO_2)_{20}] \cdot 24\ H_2O$
	Gonardit	$Na_4Ca_2[(AlO_2)_8(SiO_2)_{12}] \cdot 14\ H_2O$
	Edingtonit	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_6] \cdot 8\ H_2O$
6(5-1)= T_8O_{16}	Mordenit	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24\ H_2O$
	Dachiardit	$Na_5[(AlO_2)_5(SiO_2)_{19}] \cdot 12\ H_2O$
	Ferierit	$Na_{1,5}Mg_2[(AlO_2)_{5,5}(SiO_2)_{30,5}] \cdot 18\ H_2O$
	Epistilbit	$Ca_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{18}] \cdot 18\ H_2O$
	Bikitait	$Li_2[(AlO_2)_2(SiO_2)_4] \cdot 2\ H_2O$
7(4-4-1)= $T_{10}O_{20}$ Zeoliţi lamelari	Heulandit	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}] \cdot 24\ H_2O$
	Clinoptilolit	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24\ H_2O$
	Stilbit	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}] \cdot 28\ H_2O$
	Brewsterit	$(Sr, Ba, Ca)_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}] \cdot 10\ H_2O$

II.2.-2 Clasificarea zeoliţilor după criterii morfologice

În corelaţie cu structura reticulară, habitusul zeoliţilor este predominant fibros şi lamelar-prismatic, mai rar se întâlneşte cel izometric-romboedric şi octaedric. În natură zeoliţii apar sub formă de cristale ideomorfe, agregate cristaline, macle, concreşteri granulare, prismatice, lamelare, fibroradiare şi

frecvent sub formă de mase granulare compacte. Aceste proprietăţi au stat la baza încadrării zeoliţilor naturali în trei grupe morfologice (*I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984*): (**1**) *zeoliţi fibroşi-aciculari:* caracterizaţi prin dezvoltarea după o direcţie cristalografică (natrolit; mezolit; thomsonit; gonardit; scolecit; edingtonit; laumontit; mordenit; erionit; gimsondin; ferrierit etc.); (**2**) *zeoliţi lamelari-prismatici:* caracterizaţi prin dezvoltarea în plan, cu o uşoară alungire după o direcţie (heulandit; epistilbit; stilbit; brewsterit etc.); (**3**) *zeoliţi izometrici:* cu dezvoltare tridimensională, determinată de legături cristalochimice aproximativ egale în cele trei direcţii (chabazit; phillipsit; harmotom; faujasit; levyn; gmelinit; dachiardit etc.).

II.2-3. Clasificarea structurală a zeoliţilor

Această clasificare împarte zeoliţii, naturali şi sintetici, în şapte grupe, notate cu cifre sau cu numele zeolitului reprezentativ. Deoarece este posibil ca doi sau mai mulţi zeoliţi să aibă aceeaşi topologie, este indicată notarea grupelor cu cifre. În *tabelul II.5.* este prezentată clasificarea structurală a zeoliţilor, indicându-se grupa, unitatea SBU şi formula cristalochimică ideală a acestora.

Raportul R = Si / (Al+Si) este elementul de bază în clasificarea zeoliţilor în cinci grupe spaţiale şi, în acelaşi timp, exprimă şi raportul complexului anionic cu cationii şi moleculele de apă (*J.R.Boles, 1972; K.S.Ahmedov et al., 1974; I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986*).

Variaţia chimismului zeoliţilor în cadrul grupelor spaţiale zeolitice este o consecinţă a substituţiei ionice a Si(IV) prin Al(III) sau Fe(III) şi a cationilor între ei, însă acest izomorfism este limitat (*V.Ianovici et al., 1979; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989*).

II.2-4. Clasificarea mineralogică a zeoliţilor

La baza clasificării mineralogice a zeoliţilor naturali, propusă de *G.Gottardi (1976)*, stau particularităţile structural-reticulare ale acestora, adică modul de asociere a tetraedrilor de $(Si,Al)O_4$, la formarea grupurilor inelare, cu goluri capabile să reţină cationi şi molecule de apă. Plecând de la unitatea structurală tetraedrică (SBU) şi de la posibilităţile de asociere ale acestora în inele, zeoliţii naturali au fost clasificaţi în 5 grupe - *tabelul II.6.*

II.2-5. Clasificarea zeoliţilor după chimism

Din punct de vedere chimic, zeoliţii sunt aluminosilicaţi hidrataţi ai elementelor cu raze ionice mari (Na; K; Ca; Ba s.a), cu proprietăţi specifice de substituţie (*V.Ianovici et al., 1979; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986*). După valoarea raportului SiO_2/Al_2O_3 zeoliţii naturali se pot clasifica în

două grupe: (1) *zeoliţi silicioşi:* care au un raport SiO_2/Al_2O_3 mare; sunt caracterizaţi printr-o rezistenţă relativ bună la medii acide; (2) *zeoliţi aluminoşi:* care au un raport SiO_2/Al_2O_3 mic; sunt caracterizaţi, în general, printr-o stabilitate relativ mică în mediile de formare.

Tabelul II.6. Clasificarea mineralogică a zeoliţilor naturali (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

Grupa (Simbol SBU)	Specia minerală	Simbol[a]	Sistem de cristalizare (Grupa spaţială)	Parametrii celulei elementare, Å
Grupa phillipsitului (S4R)	Phillipsit	PHI	M; $P2_1/m$	a=10,02;b=14,28;c=8,64; ß=125°40`;Z=4
	Harmotom	PHI	M; $P2_1/m$	a=9,87; b=14,14; c=8,72; ß=124°50`;Z=2
	Gismondin	GIS	R; $P2_1/c$	a=13,68; b=14,28; c = 10,60; Z=1
	Garronit	GIS	T; $I4_1/am2$	a=9,9266[b]; c=10,3031[b];Z=1
	Analcim	ANA	C; Ia3d	a = 13,71, Z=16
	Wairakit	ANA	M; I2/a	a=13,69;c=13,56; ß=90,51°;Z=8[c]
	Paulingit	PAU	C; Im3m	a=35,093; Z=16[d]
	Laumontit	LAU	M; Am	a=14,90;b=13,17;c=7,55; ß=111°30`,Z=4
	Yugawaralit	YUG	M; Pc	a=13,26;b=13,65;c=9,73; ß=111°30`;Z=2
Grupa chabazitului (S6R şi D6R)	Chabazit	CHA	T; R3m	a=13,78; b=13,78; c=14,97; Z= 6
	Gmelinit	GME	T; $P6_3/mmc$	a=13,73; b=13,73; c = 9,95
	Faujasit	FAU	C; Fd3m	a=24,65; Z=16
	Erionit	ERI	H;$P6_3/mmc$	a=13,26; b=13,26; c=15,120;Z=6
	Offretit	OFF	T; P6m2	a=13,30-13,40; c=23,00; Z=6
	Levyn	LEV	T; R3m	a=13,28; b=13,28; c=23,00, Z=9
	Mazzit	MAZ	H;$P6_3/mmc$	A=18,39;c=7,64; Z=1[e]
Grupa natrolitului (4-1)	Natrolit	NAT	R; Fdd2	a=18,30; b=18,63; c=6,60; Z=8
	Mezolit	NAT	M; Fdd2	a=18,90; b=6,55; c=18,49; ß=90°;Z=16
	Scolecit	NAT	M; Cc	a=18,52; b=18,99; c=6,55; ß=90°39`;Z=8
	Thomsonit	THO	R; Pnna	a=13,07; b=13,09; c = 26,63;Z=4
	Gonnardit	NAT	R; Pbm.n	a=13,38; b=13,38; c=6,66;Z=2
	Edingtonit	EDI	R; $P2_12_12$	a=9,60; b=9,66; c=6,54; Z=2
Grupa mordenitului (5-1)	Mordenit	MOR	R; Cmcm	a=18,13; b=20,49; c=7,52;Z=4
	Dachiardit	DAC	M; C2/m	a=18,35;b=7,45;c=10,25; ß=107°39`;Z=2
	Ferrierit	FER	R; Immm	a=14,14; b=19,12; c=7,49; Z=3
	Epistilbit	EPI	M; C2/m	a=8,92; b=17,73; c=10,21; 124°20`;Z=3
Grupa stilbitului (4-4-1)	Stelerit	STI	R; Fmmm	a=13,5-13,6;b=18,19-18,20;c=17,82-17,86; Z=8[e]
	Stilbit	STI	M; C2/m	a=13,63;b=18,17;c=11,31; =129°10`;Z=4
	Barrerit	STI	R; Amma	a=13,64; b=18,20; c=17,84; Z=8
	Brewsterit	BRE	M; $P2_1/m$	a=6,77; b=17,41; c=7,66; ß=93°04`;Z=2
	Heulandit	HEU	M; C2/m	a=17,71;b=17,84;c=7,46; ß=116°20`;Z=4
	Clinoptilolit	HEU	M; C2/m	a=17,64;b=17,90;c=7,40;ß =116°16`;Z=4

[a]Ch.Baerlocher et al. (2001). [b]A.Artioli (1992), [c]Y.Takeuchi et al. (1979); E.K.Gordon et al. (1966); [d]R.Rinaldi et al. (1975); [e]E.Passaglia et al. (1978) – din D.S.Combs et al. (1998). M – monoclinic; R – rombic; T – trigonal; C – cubic; H – hexagonal.

Corelat cu valoarea raportului SiO_2/Al_2O_3 şi bazat pe aspectul şi particularităţile curbelor de deshidratare termică (*tabelul II.4*), zeoliţii naturali au

fost clasificaţi în două grupe (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986):* (1) *grupa I* include zeoliţii care după deshidratare nu manifestă modificări structurale majore şi prezintă curbe continue de deshidratare, funcţie de temperatură; în general, stabilitatea termică creşte odată cu creşterea % SiO_2 (chabazitul); (2) *grupa II* include zeoliţii care în urma deshidratării manifestă modificări structurale prezentând discontinuităţi caracteristice în curbele de deshidratare termică (natrolit; mesolit; thomsonit; gonnardit; edingtonit etc.).

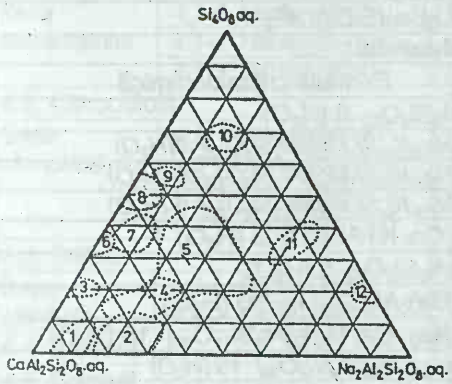


Figura II.6. Variaţia compoziţiei chimice a zeoliţilor sodo-calcici (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*, după *D.S.Combs et al., 1959*). *Notaţii:* 1 - gismondin; 2 - thomsonit; 3 - scolecit; 4 - mezolit; 5 - phillipsit; 6 - laumontit; 7 - chabazit; 8 - stilbit; 9 - heulandit; 10 - ptilolit-mordenit; 11 - gmelinit; 12 - natrolit.

O clasificare a zeoliţilor care are la bază atât criterii mineralogice, cât şi o serie de aspecte ale chimismului acestor minerale (conform recomandărilor subcomitetului pentru zeoliţi I.M.A. din 1998) este prezentată în *tabelul II.7.* Această clasificare împarte zeoliţii în 8 grupe. Primele 7 grupe includ zeoliţii „veritabili", iar în grupa a 8-a sunt incluşi zeoliţii a căror încadrare este incertă. În cadrul grupelor, pot fi delimitate diferite serii care includ formele şi varietăţile „derivate" prin schimb ionic de la un zeolit de bază. În varianta prezentată, clasificarea include 13 serii de zeoliţi derivate de la chabazit, erionit, gmelinit, faujasit, levyn, phillipsit, paulingit, heulandit, clinoptilolit, stilbit, dachiardit, ferrierit şi brewsterit.

II.2-6. Clasificarea genetică a zeoliţilor

Pe baza paragenezelor naturale realizate, a frecvenţei acestora în diverse zone de pe glob şi, mai ales, a interesului economic pe care îl prezintă, au fost elaborate diferite clasificări genetice a rocilor zeolitifere. În cele mai multe lucrări de specialitate, abordându-se problema strict genetic, se tratează apariţia zeoliţilor în funcţie de domeniul de dezvoltare, considerând magma ca sursa primară a tuturor rocilor. Pe această bază, zeoliţii au fost grupaţi în următoarele grupe genetice: (1) zeoliţi cantonaţi în roci magmatice; (2) zeoliţi cantonaţi în roci metamorfice; (3) zeoliţi cantonaţi în roci sedimentare.

Tabelul II.7. Clasificarea zeoliţilor după recomandărilor subcomitetului pentru zeoliţi I.M.A. din 1998 (cu modificări).

1. Grupa analcimului

Specia		Formula cristalochimică
1.1. Analcim		$NaAlSi_2O_6 .(H_2O)$
1.2. Pollucit		$(Cs, Na)_2Al_2Si_4O_{12} .(H_2O)$
1.3. Wairakit		$CaAl_2Si_4O_{12} .2 (H_2O)$
1.4. Laumontit		$CaAl_2Si_4O_{12} .4(H_2O)$
1.5. Hsianghualite		$Ca_3Li_2Be_3(SiO_4). 3F_2$

2. Grupa chabazitului

Specia		Formula cristalochimică
2.1. Chabazite		$CaAl_2Si_4O_{12} .6 (H_2O)$
Seria chabazitului	*2.1-1. Chabazit-(Ca)*	*$(Ca,Na_2,K_2,Sr,Mg)[Al_2Si_4O_{12}] .6(H_2O)$*
	2.1-2. Chabazit-(Na)	*$(Ca,Na_2,K_2,Sr,Mg)[Al_2Si_4O_{12}] .6 (H_2O)$*
	2.1-3. Chabazit-(K)	*$(Ca,Na_2,K_2,Sr,Mg)[Al_2Si_4O_{12}] .6 (H_2O)$*
2.2. Herschelit*		$(Na, Ca, K) AlSi_2O_6 .3 (H_2O)$
2.3. Willhendersonit		$KCaAl_3Si_3O_{12} .5 (H_2O)$
2.4. Offretit		$(K_2, Ca)_5Al_{10}Si_{26}O_{72} .30 (H_2O)$
2.5. Erionit		$(K_2, Na_2, Ca, Mg)_2[Al_4Si_{14}O_{36}] .15 (H_2O)$
Seria erionitului	*2.5-1. Erionit-(Na)*	*$(K_2,Na_2,Ca)_2[Al_4Si_{14}O_{36}] .15 (H_2O)$*
	2.5-2. Erionit-(K)	*$(K_2,Na_2,Ca)_2[Al_4Si_{14}O_{36}] .15 (H_2O)$*
	2.5-3. Erionit-(Ca)	*$(K_2,Na_2,Ca)_2[Al_4Si_{14}O_{36}] .15 (H_2O)$*
2.6. Gmelinit		$(Na_2, Ca)Al_2Si_4O_{12} .6 (H_2O)$
Seria gmelinitului	*2.6-1. Gmelinit-(Na)*	*$(Na_2, Ca)Al_2Si_4O_{12} .6 (H_2O)$*
	2.6-2. Gmelinit-(K)	*$(K_2, Na_2, Ca)Al_2Si_4O_{12} .6 (H_2O)$*
	2.6-3. Gmelinit-(Ca)	*$(Ca, Na_2)Al_2Si_4O_{12} .6 (H_2O)$*
2.7. Faujasit		$(Na_2, Ca, Mg)_{3,5}Al_7Si_{17}O_{48} .32 (H_2O)$
Seria faujasitului	*2.7-1. Faujasit-(Na)*	*$(Na_2, Ca, Mg)_{3,5}Al_7Si_{17}O_{48} .32 (H_2O)$*
	2.7-2. Faujasit-(Ca)	*$(Ca, Na_2, Mg)_{3,5}Al_7Si_{17}O_{48} .32 (H_2O)$*
	2.7-3. Faujasit-(Mg)	*$(Mg, Na_2, Ca)_{3,5}Al_7Si_{17}O_{48} .32 (H_2O)$*
2.8. Levyn		$(Ca,Na_2,K_2)Al_2Si_4O_{12} .6 (H_2O)$
Seria levynului	*2.8-1. Levyn-(Ca)*	*$(Ca,Na_2,K_2)Al_2Si_4O_{12} .6 (H_2O)$*
	2.8-2. Levyn-(Na)	*$(Na_2,Ca,K_2)Al_2Si_4O_{12} .6 (H_2O)$*

3. Grupa gismondinului

3.1. Gismondin)		$Ca_2Al_4Si_4O_{16} .9 (H_2O$
3.2. Amioit		$K_2Na_2Al_4Si_4O_{16} .5 (H_2O)$
3.3. Garronit		$Na_2Ca_2Al_{12}Si_{20}O_{64} .27 (H_2O)$
3.4. Gobbinsit		$Na_4(Ca,Mg,K_2)Al_6Si_{10}O_{32} .12 (H_2O)$
3.5. Harmotom		$(Ba, Na, K)_{1-2}(Si, Al)_8O_{16} .6 (H_2O)$
3.6. Phillipsit		$(K,Na,Ca)_{1-2}(Si,Al)_8O_{16} .6 (H_2O)$
Seria phillipsitului	*3.6-1. Phillipsit-(Na)*	*$(Na, K,Ca)_{1-2}(Si,Al)_8O_{16} .6 (H_2O)$*
	3.6-2. Phillipsit-(Ca)	*$(Ca,K,Na)_{1-2}(Si,Al)_8O_{16} .6 (H_2O)$*
	3.6-3. Phillipsit-(K)	*$(K,Na,Ca)_{1-2}(Si,Al)_8O_{16} .6 (H_2O)$*
3.7. Perlialit		$K_8Tl_4Al_{12}Si_{24}O_{72} .20 (H_2O)$

3.8. Paulingit		$(K_2,Ca,Na_2,Ba)_5Al_{10}Si_{35}O_{90}$ .45 (H_2O)
Seria paulingitului	*3.8-1. Paulingit-(K)*	$(K_2,Ca,Na_2,Ba)_5Al_{10}Si_{35}O_{90}$ .45 (H_2O)
	3.8-2. Paulingit-(Na)	$(Na_2,K_2,Ca,Ba)_5Al_{10}Si_{35}O_{90}$ .45 (H_2O)
3.9. Mazzit		$(K_2,Ca,Mg_2)(Al,Si)_{36}O_{72}$ .28 (H_2O)
3.10. Merlinoit		$(K,Ca,Na,Ba)_7(Si_{25}Al_9)O_{64}$ .23 (H_2O)
3.11. Montesommait		$(K,Na)_9Al_9Si_{23}O_{64}$ .10 (H_2O)

4. Grupa heulanditului

4.1. Heulandit		$(Na,Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36}$ .12 (H_2O)
Seria heulanditului	*4.1-1. Heulandit-(Ca)*	$(Ca, Na)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36}$ .12 (H_2O)
	4.1-2. Heulandit-(Na)	$(Na, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36}$ .12 (H_2O)
	4.1-3. Heulandit-(K):	$(Na, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36}$ .12 (H_2O)
4.2. Clinoptilolit		$(K,Na,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}$ .12 (H_2O)
Seria clinoptilolitului	*4.2-1.Clinoptilolit-(K)*	$(K, Na, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36}$ .12 (H_2O)
	4.2-2.Clinoptilolit-(Na)	$(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}$ .12 (H_2O)
	4.2-3. Clinoptilolit-(Ca)	$(Ca,Na,K)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}$ .12 (H_2O)
	4.2-4. Heulandit-(Sr)	$(Sr,Na,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}$ .12 (H_2O)
4.3. Stilbit:		$NaCa_4[Al_8Si_{28}O_{72}$ .n (H_2O); n=28 – 32
Seria stilbitului	*4.3-1. Stilbit-(Ca)*	$NaCa_4[Al_8Si_{28}O_{72}$ .n (H_2O); n = 28 – 32
	4.3-2. Stilbit-(Na)	$NaCa_4[Al_8Si_{28}O_{72}$ .n (H_2O); n = 28 – 32
4.4. Stellerit		$CaAl_2Si_7O_{18}$ .7 (H_2O)
4.5. Barrerit		$(Na, K, Ca)_2Al_2Si_7O_{18}$ .7 (H_2O)

5. Grupa natrolitului

5.1. Natrolit	$Na_2Al_2Si_3O_{10}$ .2 (H_2O)
5.2. Tetranatrolit	$Na_2Al_2Si_3O_{10}$ .2 (H_2O)
5.3. Paranatrolit	$Na_2Al_2Si_3O_{10}$ .3 (H_2O)
5.4. Mesolit	$Na_2Ca_2Al_6Si_9O_{30}$ .8 (H_2O)
5.5. Scolecit	$CaAl_2Si_3O_{10}$ .3 (H_2O)
5.6. Edingtonit	$BaAl_2Si_3O_{10}$ .4 (H_2O)
5.7. Gonnardit	$Na_2CaAl_4Si_6O_{20}$ .7 (H_2O)
5.8. Cowlesit	$CaAl_2Si_3O_{10}$ .5-6 (H_2O)
5.9. Thomsonit	$NaCa_2Al_5Si_5O_{20}$ .6 (H_2O)

6. Grupa mordenitului

6.1. Mordenit		$(Ca,Na_2,K_2)Al_2Si_{10}O_{24}$ .7 (H_2O)
6.2. Epistilbit		$CaAl_2Si_6O_{16}$ .7 (H_2O)
6.3. Maricopait		$Pb_7Ca_2(Si,Al)_{48}O_{100}$ .32 (H_2O)
6.4. Dachiardit		$(Ca,Na_2,K_2)_5Al_{10}Si_{38}O_{96}$ .25 (H_2O)
Seria dachiarditului	*6.4-1.Dachiardit-(Ca)*	$(Ca,Na_2,K_2)_5Al_{10}Si_{38}O_{96}$ .25 (H_2O)
	6.4-2.Dachiardit-(Na)	$(Ca,Na_2,K_2)_5Al_{10}Si_{38}O_{96}$ .25 (H_2O)
6.5. Sodiumdachiardit		$(Na_2,Ca,K_2)_{4-5}Al_8Si_{40}O_{96}$ .26 (H_2O)
6.6. Ferrierit		$(Na_2,K_2,Mg,Ca)_{3-5}Mg[Al_{5-7}Si_{27,5-31}O_{72}$ .18 (H_2O)
Seria ferrieritului	*6.6-1.Ferrierit-(Mg)*	$(Mg,Na_2,K_2,Ca)_{3-5}Mg[Al_{5-7}Si_{27,5-31}O_{72}$ .18 (H_2O)
	6.6-2.Ferrierit-(K)	$(K_2,Na_2,Mg,Ca)_{3-5}Mg[Al_{5-7}Si_{27,5-31}O_{72}$ .18 (H_2O)
	6.6-3.Ferrierit-(Na)	$(Na_2,K_2,Mg,Ca)_{3-5}Mg[Al_{5-7}Si_{27,5-31}O_{72}$ .18(H_2O)
6.7. Boggsit		$NaCa_2(Al_5Si_{19}O_{48})$ .17 (H_2O)

7. Grupa brewsteritului

7.1. Brewsterit		$(Sr,Ba,Ca)Al_2Si_6O_{16}$ .5 (H_2O)
Seria brewsteritului	*7.1-1. Brewsterit-(Sr)*	*$(Sr,Ba,Ca)Al_2Si_6O_{16}$ .5 (H_2O)*
	7.1-2. Brewsterit-(Ba)	*$(Ba,Sr)Al_2Si_6O_{16}$ .5 (H_2O)*
7.2. Yugawaralit		$CaAl_2Si_6O_{16}$ .4 (H_2O)
7.3. Goosecreekite		$CaAl_2Si_6O_{16}$ .5 (H_2O)
7.4. Roggianite		$Ca_2[Be(OH)_2Al_2Si_4O_{13}]$ .5 (H_2O)

8. Zeoliţi cu încadrare nedefinită

8.1. Bellbergit	$(K,Ba,Sr)(Ca,Sr,Na)_4Al_9Si_9O_{36}$ .15 (H_2O)
8.2. Tschernichit:	$(Ca,Na)(Si_6Al_2)O_{16}$ .4-8 (H_2O)
8.3. Bikitait*	$LiAlSi_2O_6$. (H_2O)
8.4. Lithosit*	$K_6Al_4Si_8O_{25}$ .2 (H_2O)
8.5. Mountainit*	$(Ca,Na_2,K_2)_2Si_4O_{10}$ .3 (H_2O)
8.6. Partheit*	$Ca_2Al_4Si_4O_{15}(OH)_2$ .4 (H_2O)
8.7. Stratlingit*	$Ca_2Al[(OH)_6AlSiO_{2-3}(OH)_{3-4}]$ .2,5 (H_2O)
8.8. Gaultit*	$Na_4Zn_2Si_7O_{18}$ .5 (H_2O)
8.9. Kalborsit*	$K_6Al_4Si_6BO_{20}(OH)_4Cl$
8.10. Verplanckit*	$Ba_2(Mn,Fe^{2+},Ti)Si_2O_6(O,OH,Cl,F)_2$.3 (H_2O)

*În clasificarea dată nu sunt incluse în clasa mineralelor zeolitice veritabile.

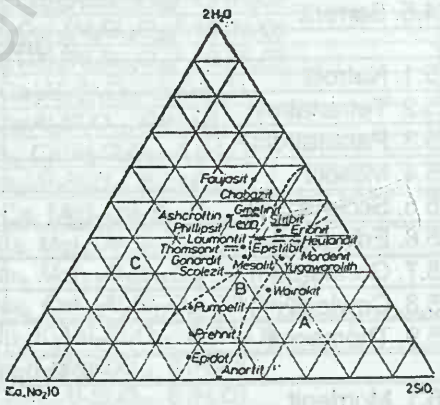


Figura II.7. Variaţia chimismului zeoliţilor (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*, după *A.N.Winchell şi H.Winchell, 1951*).

F.A. Mumpton (1977), bazându-se pe datele publicate până la acea dată, clasifică acumulările de zeoliţi în 6 grupe genetice: (**1**) depozite formate din material vulcanic în sisteme închise ale lacurilor sărate vechi şi contemporane; (**2**) depozite formate din material vulcanic în sisteme deschise ale lacurilor cu apă dulce, sau în sisteme cu ape freatice; (**3**) depozite formate în medii marine: (a) sedimente marine exondate; (b) sedimente marine de adâncime; (**4**) depozite formate prin metamorfozarea stivelor sedimentare groase, constituite din material vulcanic sau de altă natură; (**5**) depozite formate prin activitatea hidrotermală tardivă în rocile magmatice sau prin acţiunea izvoarelor calde; (**6**)

depozite formate în medii lagunare sau marine fără o dovadă directă a prezenţei materialului vulcanic preexistent. Gruparea ocurenţelor de zeoliţi este bazată pe modul lor de apariţie, compoziţia mineralogică şi geneză, trecerea între aceste tipuri fiind mai degrabă o regulă decât o excepţie. Această clasificare serveşte în special la „asocierea" privind mediul geologic al depozitelor, geneza acestora şi importanţa economică prezentă sau de perspectivă.

II.2-6.1. Zeoliţi cantonaţi în roci magmatice

Cele mai frecvente ocurenţe de zeoliţi din rocile magmatice sunt legate de etapele vulcanice şi subvulcanice. Se dezvoltă în special zeoliţii care au afinităţi chimico-mineralogice cu fondul geologic al regiunii şi conţin cationi excedentari din procesele hidrotermale anterioare. Din punct de vedere petrografic, zeoliţii sunt legaţi în special de bazalte, andezite şi diabaze, subordonat de dacite şi riolite; mai rare sunt asociaţiile cu rocile abisice (unde se dezvoltă asociaţii miarolitice) (*H.Kraütner, 1966; I.Bedelean, 1972; D.Rădulescu şi R.Dimitrescu, 1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; H.Gottardi şi E.Galli, 1985; I.Mârza şi L.D. Voiculescu, 1991; V.Şabliovschi, 1996*).

Ca formă de zăcământ, zeoliţii căptuşesc sau umplu golurile preexistente din roca gazdă, îmbracă aspecte variate de la amigdale, la cuiburi şi geode, şi de la vinişoare la filonaşe simple sau sisteme de filonaşe şi vinişoare, formând o adevărată ţesătură sau impregnând roca poroasă preexistentă.

În România, din totalul ocurenţelor de zeoliţi, de geneză hidrotermală, cunoscute până în prezent, cca 2/3 se găsesc în regiunea Munţilor Apuseni (*figura A.2-1, anexa 2*). Cei mai răspândiţi sunt: stilbitul, laumontitul şi heulanditul; subordonat apar: natrolitul, chabazitul, phillipsitul, mezolitul, thomsonitul şi scolecitul. În raport cu magmatismul, de care sunt legaţi genetic, frecvenţa cea mai mare o au zeoliţii din roci ofiolitice (laumontit, heulandit, stilbit şi mezolit), urmând zeoliţii produşi de magmatismul laramic (stilbit, scolecit, phillipsit şi chabazit), iar magmatismul neogen este reprezentat prin zeoliţi larg cristalizaţi însă cu apariţii sporadice (laumontit, natrolit şi stilbit).

Zeoliţii magmatogeni sunt cantonaţi atât în produsele fazei extruzive (andezite, dacite, riolite şi piroclastitele lor), cât şi în magmatitele intruzive (în special cele banatitice). În zona Ruşchiţa - Banat a fost remarcat un proces de zeolitizare în roci, de substituţie a feldspaţilor, observaţie care l-a determinat pe *H.G.Kraütner* (1966) să emită ipoteza unui facies zeolitic în zona metamorfismului hidrotermal.

Procesul constat de *H.G.Kraütner* la Ruşchiţa se poate generaliza aproape în toată provincia banatitică, începând din Vlădeasa, trecând prin Budureasa şi

Pietroasa şi terminând cu Ruşchiţa şi Moldova Noua; de la un perimetru la altul diferă intensitatea transformărilor şi frecvenţa speciilor zeolitice (*H.G.Kraütner şi A.Medişan, 1966; I.Bedelean, 1972; D.Rădulescu şi R. Dimitrescu, 1982; I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; I.Mârza şi L.D.Voiculescu, 1991; I.Mârza, 1999*).

Depozitele de zeoliţi formaţi prin activitatea hidrotermală tardivă în rocile magmatice sau prin acţiunea unor izvoare calde sunt relativ obişnuite în toată lumea. În cea mai mare parte a lor, aceste depozite sunt impure, zeoliţii fiind în amestec cu carbonaţi, cuarţ şi unii silicaţi. Într-un anumit sens, astfel de ocurenţe sunt similare cu cele întâlnite în cavităţile bazaltelor formate în timpul ultimelor stadii de cristalizare magmatică.

Forajele executate în unele zone cu izvoare fierbinţi, pe intervale de sute de metri, au interceptat tufuri şi gresii zeolitice alterate. Din cercetările efectuate în districtul Wairakei din Noua Zeelandă, în regiunea Pauzjetka-Kamceatka din Rusia şi în regiunea Yellowstone din SUA, rezultă o anumită distribuţie pe verticală a zeoliţilor, dependentă de variaţia temperaturii (*S.I.Naboko, 1963; D. Rădulescu, 1981; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). Mordenitul este prezent în zonele cu temperaturi mai scăzute, urmând anacimul, heulanditul, laumontitul şi wairakitul.

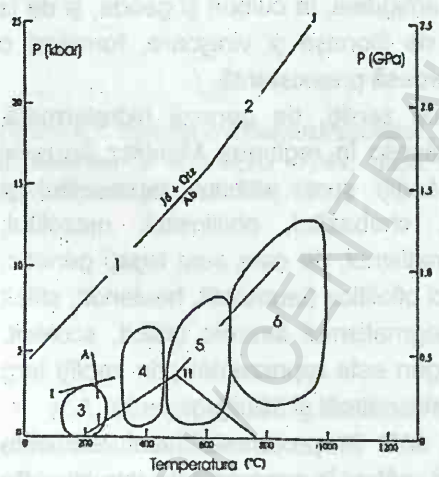


Figura II.8. Domeniile aproximative de temperatură şi presiune ale principalelor faciesuri metamorfice. A - curba de echilibru pentru: analcim ⇆ albit + H_2O (*Liou, 1971*); L - limita inferioară de presiune pentru: lawsonit + cuarţ în prezenţa apei fluide (*Liou, 1971*); H – punctul triplu al mineralelor Al_2SiO_5 (*Holdaway, 1971*); J – curba de echilibru pentru: albit ⇆ jadeit + cuarţ; 1 – faciesul şisturilor albastre; 2 – faciesul eclogitic; 3 – faciesul zeolitic; 4 – faciesul şisturilor verzi; 5 – faciesul amfibolitic; 6 - faciesul granulitic (după *A.Miyashiro, 1994*).

II.2-6.2. Zeoliţi cantonaţi în roci metamorfice

Practic, zeoliţii din rocile metamorfice definesc faciesul zeolitic, cunoscut exclusiv în formaţiuni mezozoice şi mai tinere; existenţa lui în terenuri mai vechi, deşi evidenţiată, este problematică (în ceea ce priveşte momentul şi modul de apariţie a zeoliţilor). Faciesul zeolitic (*figura II.8*) deschide lista faciesurilor fundamentale şi poate fi întâlnit în trei dintre tipurile fundamentale de

metamorfism: de îngropare, regional şi de fund oceanic (*N.L.Dobreţov et al., 1977; A.Miyashiro, 1994*).

În metamorfismul de îngropare sunt încadrate roci slab sau foarte slab metamorfozate sub influenţa unor temperaturi scăzute (mai scăzute decât temperaturile metamorfismului regional), neşistoase (fără afecţiuni ale stresului) şi fără relaţii cu orogeneza sau cu intruziunile magmatice. Ariile de dezvoltare ale metamorfismului de îngropare sunt bazinele puternice şi rapid subsidente, nesupuse stresului, cu caracter puternic izochimic. Astfel de situaţii pot fi întâlnite în cazul sedimentelor detritice, argiloase sau roci vulcanogene, acoperite rapid de mase mari de depozite ulterioare, aduse progresiv la temperaturi de 200÷400°C şi presiuni litostatice de până la 8 Kbari. Faciesul zeolitic în cadrul metamorfismului regional este dezvoltat pe produse vulcanogene de bazalte, dolerite şi andezite, conţinând roci neşistoase, cu texturile iniţiale complet conservate. În arii independente (geotermale), corespunzător condiţiilor metamorfismului îngropare (în absenţa a stresului), succesiunea zeoliţilor de la suprafaţă spre adâncime este următoarea: mordenit; heulandit - laumontit şi yugawaralit – wairakit (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). În metamorfismul fundurilor oceanice, faciesul zeolitic se dezvoltă mai mult în legătură cu metabazaltele, sugerând prin noua parageneză provenienţa din reacţii între rocile preexistente şi soluţiile cu compoziţia apelor marine.

Un caz particular îl constituie depozitele de zeoliţi formate prin metamorfismul de îngropare a unor stive groase de roci sedimentare, constituite din material vulcanic sau de altă natură. Analcimul şi heulanditul ± clinoptilolitul sunt zeoliţii obişnuiţi pentru partea superioară a acestor stive sedimentare, în timp ce, la adâncimi mai mari, predomină laumontitul şi feldspatul. Zeoliţii s-au format prin alterarea sticlei vulcanice, substituind o parte din silicaţii existenţi.

În România, zeoliţii metamorfici sunt cantonaţi în roci epimetamorfice din sfera metamorfismului regional. Caracteristice pentru această grupă sunt ocurenţele de pe Valea Leucii, Valea Crişului Negru, Valea Zimbrului-Drăganului din Munţii Apuseni şi de la Muncelul Mic din masivul Poiana-Ruscă (*figura A.2-1, anexa 2*). Apariţia zeoliţilor în astfel de roci este pusă pe seama efectului exercitat de metamorfismul hidrotermal banatitic.

Argumentarea unui metamorfism de îngropare în Apusenii Sudici se bazează pe dezvoltarea unui facies zeolitic în asociaţiile rocilor ofiolitice. Aferente rocilor metamorfice sunt considerate şi vinişoarele de stilbit din tufurile carbonifere şi din gresiile formaţiunii de Carapelit din Dobrogea de Nord. În zona Sadu (Carpaţii Meridionali) a fost semnalată prezenţa vinişoarelor de laumontit cuprinse în complexul amfibolitelor.

II.2-6.3. Zeoliţi cantonaţi în roci sedimentare

În rocile sedimentare, o frecvenţă mai ridicată prezintă 5 specii de zeoliţi: analcim, clinoptilolit, heulandit, laumontit şi phillipsit, la care se mai asociază adesea (uneori abundent): chabazit, erionit, mordenit, natrolit, gonnardit şi wairakit. Zeoliţii rezultă prin reacţia dintre soluţiile apoase şi un material solid (în special sticla vulcanică). Speciile zeolitice formate depind de temperatură, presiune şi de variaţia unor parametrii chimici: raportul Si / Al, aportul cationilor Ca^{2+}, Na^{+} şi K^{+} şi activitatea termodinamică a apei şi dioxidului de carbon în funcţie de temperatură şi presiune (*tabelul II.3*).

Zeoliţii formaţi în sisteme închise ale lacurilor saline. Cele mai importante depozite de tufuri din această categorie s-au format în bazine închise în condiţiile perioadei cuprinse între Eocen şi Pleistocen. Paragenezele silicaţilor autigeni din aceste depozite sunt constituite din: silicaţi sodici, feldspat potasic şi borosilicaţi. Cei mai importanţi zeoliţi care apar în aceste condiţii sunt: clinoptilolitul, phillipsitul şi erionitul, la care se mai pot adăuga: chabazitul şi mordenitul. Adesea, pe seama tufurilor riolitice, se pot forma depozite aproape monominerale; în condiţii de salinitate moderată, se poate forma şi analcim asociat cu feldspat potasic (*R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1973; R.C.Surdam, 1977; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.J.Gude şi R.A.Sheppard, 1988; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; R.A.Sheppard şi G.J.Simandl, 1999; R.L.Hay şi R.A. Sheppard, 2001; A.Langella et al., 2001*).

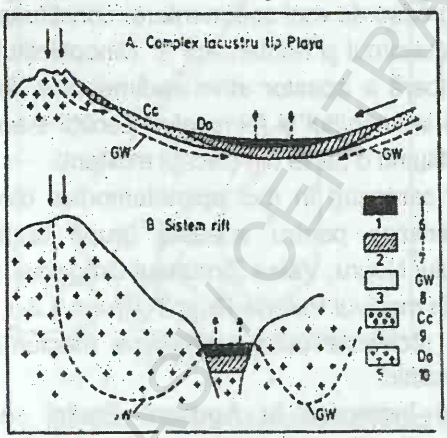


Figura II.9. Hidrologia şi evoluţia formării saramurii într-un complex lacustru tip Playa (A) şi într-un sistem rift (B): 1 - soluţie salină; 2 - depozite lacustre alcaline; 3 - calcare; 4 - con de dejecţie; 5 - roci magmatice şi metamorfice; 6 - apă meteorică; 7 – evaporare; 8 – circulaţia apei subterane; 9 – precipitarea calcitului; 10 – formarea dolomitului (*R.C.Surdam şi R.A. Sheppard, 1976*, din *I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984*).

În general, depozitele de zeoliţi formate în sisteme închise prezintă o zonare concordantă cu gradul de alterare a acestora, indicând totodată o variaţie în timp a salinităţii bazinului de depunere (*figurile II.10* şi *II.11*). Zonele exterioare se caracterizează prin prezenţa sticlei proaspete şi, în parte, a mineralelor

argiloase, urmată de o zonă cu phillipsit şi clinoptilolit, apoi o zonă cu analcim şi în final o zonă cu feldspat potasic (*R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1968; 1973; I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; R.A.Sheppard, 1970; 1993; R.A.Sheppard şi G.J.Simandl, 1999*). De regulă, depozitele de zeoliţi din această categorie genetică sunt dispuse orizontal, cu o dezvoltare concentrică, având grosimi de la câţiva cm, până la dimensiuni de ordinul metrilor, fiind interstratificate cu aleurite şi bentonite. În funcţie de factorii de influenţă, unul şi acelaşi tuf vulcanic prezintă variaţii mineralogice în limite destul de largi.

Aproape în exclusivitate bazinele hidrogeochimice închise se încadrează în una din cele două situaţii tectonice, cunoscute în literatura de specialitate sub denumirea de „complex lacustru de tip Playa" şi „complex lacustru sistem rift" (*figura II.9*). În ambele cazuri, formarea zeoliţilor depinde de un complex de factori: dinamica hidrografică, evoluţia formării saramurii, reacţii de alterare, procese fizico-chimice, procesele vulcanice din regiune (*R.L.Hay, 1977; I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; R.L.Hay şi R.A.Sheppard, 2001; M.Utada, 2001*).

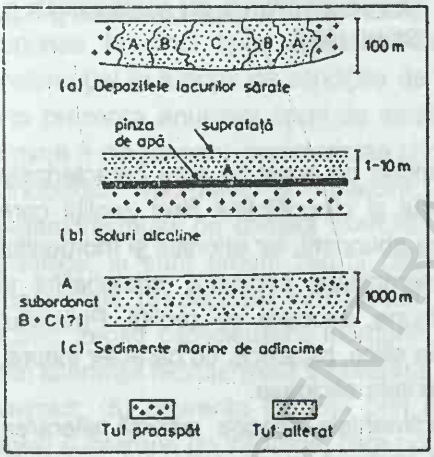


Figura II.10. Modele de zonare a zeoliţilor şi feldspaţilor autigeni în tufurile depuse în diferite medii naturale. Zona *A* este caracterizată prin prezenţa zeoliţilor neanalcimici – bogaţi în alcalii, zona *B* prin analcim, iar zona *C* prin feldspaţi (*R.L.Hay, 1976*, din *I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

Zeoliţii formaţi în sisteme deschise ale lacurilor cu apă dulce sau în sisteme cu ape freatice. Ocurenţele de acest tip prezintă o evidentă zonalitate pe verticală, evidenţiată atât de prezenţa zeoliţilor, cât şi de prezenţa altor minerale silicatice, determinată de caracterul chimic al apelor meteorice de infiltraţie (*figurile II.10* şi *II.11*). Grosimea acumulărilor de tephre silicioase alterate se extinde pe mai multe zone, cea superioară de cca 200÷500 m grosime, având în constituţie, în special, sticla vulcanică proaspătă, montmorillonit şi opal (*tabelul II.3*). Următoarea zonă se extinde pe mai mult de 500 m şi, în general, se caracterizează prin prezenţa clinoptilolitului (peste 90% din totalul zeoliţilor).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Urmează zonele cele mai profunde caracterizate prin prezenţa analcimului, feldspatului potasic autigen şi a cuarţului. Limita dintre orizonturi este, în general, clar marcată de o zonă cavernoasă cu o grosime de 2÷20 mm. Aceste depozite se caracterizează prin prezenţa clinoptilolitului şi / sau mordenitului şi o virtuală absenţă a chabazitului şi erionitului (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; R.A. Sheppard şi G.J.Simandl, 1999; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001*).

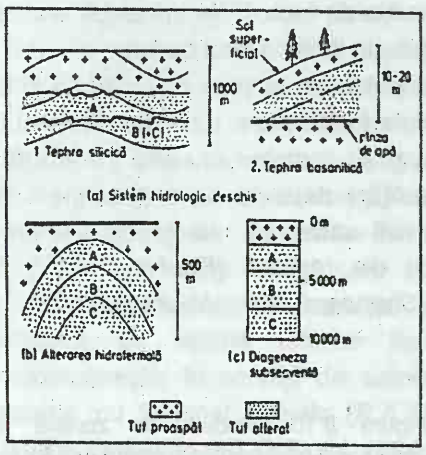


Figura II.11. Modele de zonare a zeoliţilor şi feldspaţilor autigeni în tufurile depuse în diferite medii. Zona *A* este caracterizată prin prezenţa zeoliţilor neanalcimici bogaţi în alcalii, zona *B* prin analcim şi heulandit, iar zona *C* prin feldspat potasic în sistem hidrologic deschis (**a**) şi feldspat sodic cu / fără laumontit în cazul alterării hidrotermale (**b**) şi a diagenezei subsecvente (**c**) (*R.L.Hay, 1976*; după *I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984*).

Zeoliţii formaţi în medii marine. Ocurenţele de acest tip sunt caracterizate printr-o mare varietate de zeoliţi, phillipsitul şi clinoptilolitul fiind zeoliţii care domină (*tabelul II.3*). Analcimul nu este prea abundent, iar erionitul şi mordenitul reprezintă ocurenţe rare. Palygorskitul, semctitele, sepiolitul, cristobalitul şi cuarţul reprezintă mineralele autigene comune, asociate cu zeoliţii. Philipsitul este asociat mai ales cu depozitele sărace în silice, bazaltice, cu caracter thepra, pe când clinoptilolitul este asociat cu sedimentele silicioase.

Corelarea genetică a zeoliţilor cu sedimentele tufacee reflectă alterarea progresivă a sticlei vulcanice. Palagonitul şi, probabil, montmorillonitul reprezintă etape intermediare de alterare a sticlei mafice (sideromelanice) cu evoluţie spre phillipsit. S-a pus în evidenţă clinoptilolit şi în sedimentele netufacee, în depozite detritice argiloase pelagice. Silicea biogenă contribuie la formarea clinoptilolitului, fapt dovedit de asociaţiile silicolitelor cu radiolari sau a cristobalitului autigen cu clinoptilolitul. Studiul cu raze X a materialelor argiloase amorfe formate în apropierea rocilor vulcanice indică particularităţi ale reactivităţii sticlei vulcanice în formarea phillipsitului, nontronitului, montmorillonit - illitului şi sepiolitului. În extinderea zonelor cu phillipsit şi clinoptilolit se evidenţiază prezenţa analcimului şi mordenitului (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Utada, 2001*).

Ocurenţele de zeoliţi formate în medii marine se pot încadra în două subgrupe: (1) depozite cuprinse în sedimente marine exondate; (2) depozite formate, sau care sunt în curs de formare, în sedimentele marine de adâncime, aflate sub apa mărilor şi oceanelor actuale.

Zeoliţii din sedimente marine exondate. Aceste ocurenţe au o importanţă economică majoră şi, în cea mai mare parte a lor, sunt cuprinse în sedimente mezozoice şi terţiare. Sporadic au fost identificate şi depozite paleozoice şi precambriene (*J.R.Boles, 1977; T.Christie, 2002*). Zeoliţii caracteristici şi cei mai răspândiţi sunt: clinoptilolitul şi mordenitul (*tabelul II.3*), fiecare în parte din aceste două specii minerale sau împreună putând conferi o notă aparte unui anumit zăcământ. Se cunosc ocurenţe aproape monominerale în cuprinsul cărora clinoptilolitul sau mordenitul se găsesc în proporţie de peste 90%. În sedimentele marine continentale şi în cele depuse în sistemele deschise ale lacurilor cu apă dulce, sunt frecvenţi laumontitul şi analcimul, prezente fiind, subordonat din punct de vedere cantitativ, şi alte specii zeolitice - *tabelul II.8.*

Ocurenţele de zeoliţi cunoscute în sedimentele marine exondate au fost cuprinse în cinci tipuri genetice răspândite în anumite zone ale globului, preferenţial în funcţie de condiţiile de formare, fiind în acelaşi timp caracterizate prin prezenţa anumitor tipuri de zeoliţi (*figura II.12*): (1) depozitele formate ca urmare a diagenezei, caracterizate prin abundenţa speciilor alcaline ale zeoliţilor: clinoptilolit, mordenit şi analcim; (2) depozite formate sub influenţa metamorfismului de contact exercitat asupra sedimentelor de către incluziunile granitice; le sunt proprii zeoliţii calcici: stilbit, heulandit, laumontit, wairakit şi yugawaralit; (3) depozite formate prin alterarea hidrotermală în ariile geotermale active; zeoliţi caracteristici: mordenit, laumontit, wairakit; (4) ocurenţe formate prin alterarea hidrotermală submarină, cu laumontit şi analcim sau cu laumontit şi wairakit; (5) ocurenţe formate prin alterarea sedimentelor vulcanice de către apele subterane de infiltraţie, care pot fi încadrate la fel de bine şi în grupa celor formate în sisteme deschise ale lacurilor cu apă dulce sau sistemele cu ape freatice (*J.R.Boles, 1977; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Utada, 2001*).

Zeoliţii din sedimentele marine de adâncime. Caracteristic pentru sedimentele marine de adâncime este prezenţa zeoliţilor alcalini (*tabelul II.3*). Predomină clinoptiloliltul şi phillipsitul, în mod constant, iar în proporţii mai mici este prezent şi analcimul. Raportat la sedimentele investigate ale oceanului planetar, aproximativ 2/3 dintre ocurenţele de zeoliţi constau din clinoptilolit, 1/4 phillipsit şi 1/10 analcim. Erionitul şi mordenitul sunt foarte rari, iar natrolitul a fost întâlnit cu totul sporadic în coloanele câtorva foraje executate în cadrul programului DSPD (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; S.Carey et al., 1998*).

În unele lucrări de specialitate (*A.Iijima, 1972; M.Kastner şi S.A.Stonecipher, 1976; C.H.Lee şi S.R.Lee, 1998; J.D.White, 2000; J.W.Head III şi L.Wilson, 2003*) sunt reliefate unele aspecte interesante legate de raporturile dintre ocurenţele şi frecvenţa zeoliţilor în sedimentele marine de adâncime, pe de o parte, şi o serie de factori, pe de altă parte.

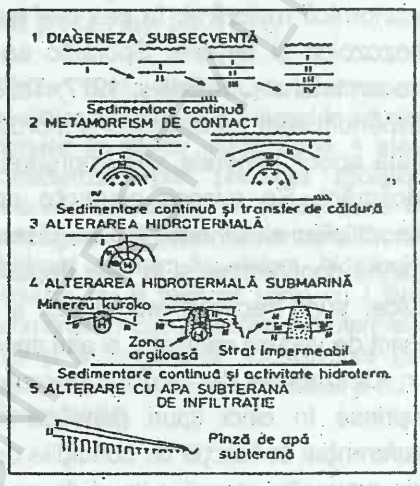


Figura II.12. Tipurile genetice ale ocurenţelor de zeoliţi din sedimentele marine şi din sisteme deschise ale lacurilor cu apă dulce sau cu apă freatică (*A.Iijima, 1976*; după *I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1976*).

Regiunea Atlantică este caracterizată, în special, de prezenţa clinoptilolitului care, sub raport cantitativ, se găseşte în proporţie de cca 88%, diferenţa din suma zeoliţilor fiind atribuită phillipsitului (cca 11,6%) şi altor specii din grupa silicaţilor. Phillipsitul este de regulă cuprins în sedimente miocene sau mai recente şi dezvoltate în apropierea unor centre vulcanice, în lungul munţilor submarini, însoţind în acelaşi timp şi creasta muntoasă din zona mediană a acestui bazin oceanic. Clinoptilolitul este legat de sedimente argiloase abisale de vârstă cretacică sau eocenă (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001*).

Regiunea Pacifică conţine în proporţii aproape egale phillipsit şi clinoptilolit, cu menţiunea că spre zonele marginale ale Pacificului, ca şi în cazul regiunii Atlantice, predomină clinoptilolitul. În regiunea Indiană, analog celorlalte două regiuni, clinoptilolitul este zeolitul predominant ca frecvenţă, caracteristic pentru această regiune fiind valoarea relativ ridicată pentru analcim (cca 17,2%). Phillipsitul apare, în cele mai multe cazuri, în porţiunea centrală a bazinului unde sedimentarea biogenă este minimă, precum şi în zonele de intensă depunere vulclanoclastică. Mai apare în regiunile ecuatoriale, şi în alte câteva zone, în mâluri carbonatice sau silicioase, miocene sau mai tinere, cu un conţinut mic de material vulcanic. Clinoptilolitul este prezent în carotele forajelor executate în apropierea continentelor din zonele ecuatoriale, în jurul munţilor submarini,

precum şi în zonele în care predomină sedimentele biogene calcaroase. De asemenea, apare în zonele de depuneri vulcanoclastice, dar şi în bazinele marginale, pe lângă arcuri insulare, unde a avut sau are loc scurgerea şi depozitarea materialului detritic de natură vulcanică de pe uscat (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; R.L.Hay şi R.A.Sheppard, 2001*).

Tabelul II.8. Frecvenţa zeoliţilor în depozitele marine şi în cele formate în sistemele deschise ale lacurilor cu apă dulce (*A.Iijima, 1976*; din *I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

Specia de zeolit	Cation dominant	Vârsta geologică a rocii gazdă	Frecvenţa
Faujasit	Ca;Na	Cuternar	Rar
Clinoptilolit	**Na;K;Ca**	Cuaternar-Carbonifer	Abundent
Mordenit	**Na;Ca;K**	Cuaternar-Carbonifer	Abundent
Ferrierit	**K**, Na, **Mg**	Miocen	Rar
Erionit	**K, Na, Ca**	Cuaternar-Eocen	Rar
Chabazit	**Na**, K, **Ca**	Cuaternar-Miocen	Moderat
Stilbit	**Ca**, Na	Cuaternar-Jurasic	Moderat
Heulandit	**Ca**, Na	Pliocen-Carbonifer	Abundent
Phillipsit	**K, Na, Ca**	Cuaternar-Carbonifer	Rar
Harmotom	**Ba**	Neogen	Rar
Levyn	**Ca**	Pliocen	Rar
Epistilbit	**Ca**	Miocen	Rar
Garronit	**Ca**, Na	Miocen	Rar
Gismondin	**Ca**, Na, K	Cuaternar-Carbonifer	Rar
Laumontit	**Ca**	Pliocen-Devonian	Abundent
Mesolit	**Ca**, Na	Neogen	Rar
Scolecit	**Ca**	Miocen-Permian	Rar
Yugawaralit	**Ca**	Miocen	Rar
Thomsonit	**Ca**, Na	Cuaternar-Jurasic	Moderat
Gonnardit	**Na, Ca**	Cuaternar-Miocen	Rar
Natrolit	**Na**	Cuaternar-Permian	Moderat
Analcim	**Na**	Cuaternar-Carbonifer	Abundent
Wairakit	**Ca**	Cuaternar-Cretacic	Moderat

Pentru Oceanul Indian caracteristică este apariţia phillipsitului în mâluri biogene purtătoare de cenuşă vulcanică (miocene sau mai recente) şi în argilele pelagice din porţiunile centrale ale bazinelor. Clinoptilolitul a fost evidenţiat în carotele forajelor executate în zonele marginale ale bazinelor şi la baza forajelor amplasate în lungul flancurilor crestelor muntoase; mai apare şi în sedimentele cretacice argiloase din zonele bazinului central.

Raportat la sedimentele oceanului planetar, phillipsitul este legat cu precădere de cele argiloase şi vulcanogene, nelipsind însă nici din mâlurile silicioase, eocene sau mai tinere, cât şi din depunerile carbonatice post-miocene; de regulă, sedimentele cu phillipsit includ cantităţi variabile de material bazaltic.

Clinoptilolitul, în cele mai multe cazuri, este propriu mâlurilor calcaroase sau sedimentelor calcaroase / silicioase în amestec cu mineralele argiloase sau componentele de natură vulcanică; mai apare şi în sedimentele argiloase, dar numai în cele oligocene sau mai vechi şi în vulcanoclastite (*I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; M.Utada, 2001; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001*).

II.3. PROCESUL DE ZEOLITIZARE – CONCEPŢII, IPOTEZE, MODELE

II.3-1. Consideraţii generale

În literatura de specialitate, termenul de „proces de zeolitizare" nu este univoc definit, fiind cunoscute diferite accepţiuni şi interpretări. În mod curent, prin termenul de „zeolitizare" se desemnează un proces complex de formare a paragenezelor minerale, în care participarea cantitativă a zeoliţilor este importantă, procesul fiind asociat, din punct de vedere genetic, metamorfismului hidrotermal de temperatură şi presiune scăzută. Procesul de zeolitizare se desfăşoară pe fondul unor roci sau depozite preexistente de natură magmatică, metamorfică sau sedimentară, în mediu apos şi în condiţii termodinamice coborâte (*I.Bedelean, 1972; W.E.Dibble Jr. şi W.A.Tiller, 1981; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; H.Gottardi şi E.Galli, 1985; L.Matei et al., 1987; E.Senderov, 1988; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991; E. Senderov, 1993; D.S.Coombs et al., 1998; R.A.Sheppard şi G.J.Simandl, 1999; D.L.Bish şi J.M.Boak, 2001; A.Langella et al., 2001*).

Zeoliţii naturali se pot forma atât prin procese endogene, cât şi prin procese exogene, fapt care explică răspândirea lor relativ largă în rocile vulcanice şi sedimentare de diferite tipuri, vârste şi stadii geologice.

În rocile magmatice, zeoliţi se formează în procesele hidrotermale tardive, prin evoluţia „normală" a diferenţierii magmatice, îmbrăcând aspecte caracteristice transformărilor autometamorfismului hidrotermal, peste care se pot suprapune şi procese supergene de geneză a zeoliţilor. De obicei, zeoliţii naturali se găsesc în roci magmatice modificate hidrotermal, în vacuolele rocilor efuzive scoriacee (mai ales în bazalte), în pegmatite (unde se formează printre ultimele minerale), în zăcăminte metalifere hidrotermale sau în depunerile actuale ale unor izvoare fierbinţi (*I.Bedelean, 1972; V.Ianovici et al., 1979; I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; N.Anastasiu et al., 1998; T.Christie et al., 2002*). În rocile metamorfice, zeoliţii constituie mineralele caracteristice în faciesul zeolitic, cu parametrii termodinamici scăzuţi, aparţinând tipurilor metamorfismului de îngropare (ankimetamorfism), regional şi de fund oceanic (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Miyashiro, 1994; V.Şabliovschi, 1996; M.Uthada, 2001*). În rocile sedimentare, zeoliţii sunt prezenţi în variate

parageneze, provenind prin procese halmirolitice şi tololitice (alterare şi sinteză de neominerale în condiţii submerse marine sau lacustre) în care sunt afectate produsele magmatogene, sticla vulcanică (în special) şi mineralele primare aluminosilicatice (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton,1989; I. Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991;R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001*). Sunt cunoscute şi situaţii de formare a zeoliţilor prin precipitare în mediu lacustru acid, din soluţii hiperalcaline, precum şi în soluri sau roci detritice (psamitice) fără nici o legătură evidentă cu sursa vulcanică (*R.C.Surdam şi R.A.Sheppard, 1978; I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Ezzaïm et al., 1999; D.W.Ming şi J.L.Boetinger, 2001*).

Date fiind mediile geologice variate în care se pot forma zeoliţii, medii caracterizate de condiţii fizico-chimice diferite, semnificaţia termenului de „zeolitizare" ar trebui rediscutată. În opinia noastră, noile semnificaţii atribuite termenului de zeolitizare ar trebui să evidenţieze diferenţele geochimice dintre paragenezele formate, mecanismele specifice de desfăşurare a proceselor de zeolitizare în fiecare caz, precum şi interdependenţele dintre procesul de zeolitizare şi alte procese geochimice sincrone (*D.Bulgariu et al., 1996; 1998; D. Bulgariu, 2002*). Prin corelarea rezultatelor proprii cu cele existente în literatură, referitoare la geochimia, termodinamica şi cinetica procesului de zeolitizare, noi am propus următoarea terminologie: (1) *zeolitizare primară*: proces corelat cu fazele tardive ale diferenţierii magmatice, care îmbracă aspecte caracteristice transformărilor autometamorfismului hidrotermal; (2) *zeolitizare secundară*: proces corelat de faciesul zeolitic cu parametrii termodinamici scăzuţi, aparţinând tipurilor metamorfismului de îngropare, regional şi de fund oceanic; (3) *zeolitizare terţiară*: asociat proceselor din domeniu exogen (diagenetic şi supergen). În condiţiile fizico-chimice în care se desfăşoară fiecare din cele trei tipuri de procese de zeolitizare, există posibilitatea transformării reciproce a mineralelor zeolitice. Pentru acest proces de transformare a zeoliţilor, noi am propus termenul de proces de „transzeolitizare". Clasificarea propusă de noi, deşi susceptibilă la diferite critici, este susţinută, cel puţin la nivel teoretic, de aspectele termodinamice şi cinetice caracteristice proceselor de zeolitizare. Cele trei tipuri de procese pot conduce la formarea unor zeoliţi identici, totuşi paragenezele în care apar, factorii care au guvernat formarea lor şi formele sub care apar zeoliţii sunt diferite de la un caz la altul.

II.3-2. Zeolitizarea primară

Formarea zeoliţilor în procesele hidrotermale tardive este întâlnită în toate epocile petromagmatice şi se realizează prin depunerea din soluţiile care au

continuat circulaţia în lungul fisurilor şi golurilor, în general, după ce au fost începute sau desăvârşite procesele de propilitizare, sericitizare – argilizare şi metalogeneză. Dacă aceste ultime procese sunt relativ bine cunoscute, pentru procesul de zeolitizare nu se fac prea multe precizări privind locul şi modul de dezvoltare (*R.L.Hay, 1978; V.Ianovici et al., 1979; D.Rădulescu, 1981; I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; D.S.Coombs et al., 1986; T.Christie et al., 2002).*

Urmărind modul de desfăşurare a procesului de zeolitizare din rocile magmatice de pe teritoriul României, *I.Bedelean şi S.D.Stoici* (1984) au ajuns la concluzia că acest proces trebuie încadrat în grupul proceselor de autometamorfism hidrotermal, încheind etapa de levigare şi concentrare a elementelor alcaline şi alcalino-pământoase mobilizate şi imobilizate de interacţiunea dintre frontul acid şi frontul alcalin al soluţiilor hidrotermale. După modelul propus de *I.Bedelean şi S.D.Stoici* (1984), desfăşurarea procesului de zeolitizare, în etapa magmatică tardivă, se realizează în următoarea succesiune: soluţiile hidrotermale complexe, cu caracter iniţial acid, conţinând elemente chimice, atât din aportul propriu al magmei, cât şi preluate în soluţie prin reacţiile reciproce cu „mediul" prin care au circulat, determină, în rocile consolidate, procese de sercitizare - argilizare şi de transformare a mineralelor femice. Acest front acid, având în compoziţie elemente cu electronegativitate mare, determină scăderea pH-lui, ceea ce îi conferă o anumită agresivitate chimică. În urma acţiunii acestor soluţii se formează mineralele de neoformaţie din seria: adular, sericit, carbonaţi, pirită, illit etc., în care sunt reţinute, în principal: K^+, HO^-, H_3O^+, CO_2 şi H_2S. Paralel cu concentrarea acestor elemente are loc şi o migrare a elementelor cu o electronegativitate mică: Na^+; Ca^{2+}; Fe^{2+}; Mn^{2+}; Ba^{2+}; Sr^{2+} etc., care tind să mărească alcalinitatea soluţiilor; se creează astfel frontul soluţiilor elementelor alcaline. Desfăşurarea reacţiilor în soluţiile hidrotermale depinde în continuare de interacţiunea dintre soluţiile frontului acid şi soluţiile frontului alcalin, cu sensuri de deplasare contrare şi care, în final, se manifestă prin procese de dizolvare, levigare, depunere şi remobilizare, procese care pot acţiona uneori simultan, fiind influenţate de presiune şi temperatură. Rezultatul interacţiunii tuturor acestor factori este formarea soluţiilor reziduale, în care comportarea fiecărui ion este influenţată de existenţa şi concentraţia altor specii ionice, de intrarea şi levigarea din soluţie a noi elemente. Toate aceste procese au loc la finele fazei hidrotermale metalogenetice sau, uneori, suprapusă peste aceasta, la temperaturi sub 300°C, presiuni scăzute şi un pH = 9.

Conform modelului propus de *I.Bedelean şi S.D.Stoici* (1984), comportarea posibilă a elementelor chimice aflate în soluţiile hidrotermale (reziduale) poate fi sintetizată în modul următor:

Sodiul (Na^+) rezultă din alterarea parţială a plagioclazilor, amfibolilor şi piroxenilor cu sodiu. Nu este reţinut în minerale de neoformaţie din faza de sericitizare – argilizare, decât parţial în alunit şi minerale argiloase. Ajunge în soluţiile ascensionale, din care poate fi reţinut în structurile poroase ale aluminosilicaţilor (zeoliţi sodici şi calco-sodici).

Potasiul (K^+) are o comportare diferită de cea a sodiului în procesele de levigare a sa din structurile mineralelor primare. Spre deosebire de sodiu, care poate rămâne mai mult timp în soluţie, potasiul este adsorbit de argile sau participă la formarea unor minerale noi din grupa filosilicaţilor. Cantităţile mici rămase în soluţiile reziduale sau provenite prin remobilizări pot lua parte la formarea zeoliţilor, cel mai frecvent în calitate de cation de schimb, subordonat celorlalţi (sodiul şi calciul).

Calciul (Ca^{2+}) poate fi remobilizat de soluţiile generatoare din carbonaţii primari formaţi în stadiile precedente, de propilizare sau sericitizare-argilizare. Mai poate proveni şi din descompunerea plagioclazilor, de unde urmează un traseu asemănător sodiului. Din soluţiile reziduale calciul poate fi reţinut în cele mai variate parageneze zeolitice, în care este prezent şi calcitul.

Magneziul (Mg^{2+}) este prezent în câteva specii zeolitice în calitate de ion principal, în cele mai multe minerale zeolitice apare ca substituent izomorf. Ajunge în soluţiile hidrotermale tardive din descompunerea mineralelor feromagneziene primare şi secundare, unele formate în stadiile anterioare de propilitizare şi sericitizare-argilizare (clorit, montmorillonit). Montmorillonitul poate reţine Mg^{2+} doar din soluţii în care acesta se află într-o concentraţie mai mare de 2 %. În proporţii mai mici trece în soluţie de unde poate fi reţinut, alături de alţi cationi, în „rezerva de spaţiu" a zeoliţilor, iar în locul montmorillonitului se dezvoltă sericit sau caolinit în parageneză cu zeoliţii.

Stronţiul (Sr^{2+}) *şi bariul* (Ba^{2+}) în cazuri rare şi în condiţii particulare provin din descompunerea tectosilicaţilor din grupa celsian-hialofan. Pot duce la formarea unor zeoliţi proprii sau pot intra alături de alţi cationi alcalini şi alcalino-pământoşi în compoziţia zeoliţilor complecşi.

Siliciul şi aluminiul din complexul anionic al zeoliţilor provin din alterarea silicaţilor şi aluminosilicaţilor primari (feldspaţi, cuarţ etc.) şi din rearanjarea tetraedrelor $[SiO_4]^{4-}$ şi $[AlO_4]^{5-}$. În cazul schimbării raportului Si/Al, pentru noile structuri, în favoarea Al^{3+}, se creează o structură labilă, poroasă, în spaţiile căreia pot fi reţinuţi cu uşurinţă cationi din soluţiile care circulă în zonele respective.

Apa - rolul şi poziţia moleculelor de apă la formarea neomineralelor nu poate fi contestat, deoarece toate aceste procese se desfăşoară în soluţii apoase naturale, acestea având atât rol de mediu de reacţie, cât şi de „reactant".

Această comportare a elementelor chimice în soluţiile reziduale are un caracter probabil, de la un zăcământ la altul putându-se constata anumite particularităţi. Analizele chimice efectuate pe roci zeolitifere proaspete şi alterate (*tabelele A.2-2; 3, anexa 2*) confirmă într-o anumită măsură modelul descris mai sus, însă acesta nu poate fi generalizat în forma propusă de *I.Bedelean şi S.D. Stoici* (1984). Zonalitatea observată în cazul proceselor de alterare hidrotermală, evidenţiată practic printr-o serie de parageneze minerale cu domenii de stabilitate deosebite, în toate rocile în care sunt cantonaţi zeoliţii, este interpretată în mod diferit (*P.Aagard şi H.C.Helgeson, 1982; R.Barnes, 1985; P.G.Flood şi G.J.Stephen, 1993; T.E.C.Keith şi K.W.Bargar, 1993; Y.Terakado şi T.Fujitani, 1998; I.Mârza, 1999; V.Ladygin, 2000; S.A.Bagshaw et al., 2001*).

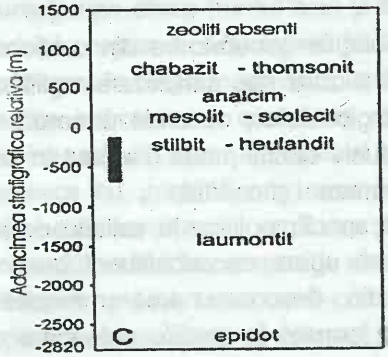


Figura II.13. Distribuţia zonelor cu zeoliţi în Eyjafjördur (Islanda) delimitate pe baza hărţilor trasate de *Saemundsson et al.* (1980; 1500÷0 m înălţime) şi a studiilor realizate pe carotele din punctul de foraj LJ-8 efectuate de *Kristmannsdóttir et al.* (1977; de la 0 până la –2820 m adâncime) (după *T. Fridriksson et al., 2001*).

O serie de cercetări au căutat să stabilească domeniile de echilibru ale mineralelor hidrotermale (*figurile II.13-20*), plecând fie de la paragenezele minerale întâlnite în forajele executate în roci vulcanice alterate hidrotermal, corelat cu compoziţia şi temperatura apelor cu care aceste roci sunt în echilibru, fie de la datele obţinute prin modelarea termodinamică şi cinetică a echilibrelor de formare a zeoliţilor în condiţii de laborator (*E.Senderov, 1988, 1993; A.Iijima şi S.Oghihara, 1993; S.J.Chipera et al., 1993; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1998; A. Stefansson şi R.G.Gislason, 2001; S.J.Chipera şi J.A.Apps, 2001*). În opinia celor mai mulţi cercetători, alterările hidrotermale sunt fenomene metasomatice controlate de echilibrul ce trebuie să se stabilească între rocă şi soluţie şi, pe de altă parte, de modificarea compoziţiei soluţiei ca rezultat al efectului de filtrare şi reacţiile cu componenţii mobili ai sistemelor minerale. Pentru desfăşurarea zeolitizării primare, este necesară prezenţa unor elemente cu mobilitate redusă şi desfăşurarea reacţiilor la volum constant sau cu formarea unor faze minerale cu volum molecular mai redus, care să poată explica apariţia porozităţii în rocile afectate hidrotermal, în anumite etape sau zone de desfăşurare a procesului de zeolitizare (*tabelele A.2-4;5, anexa 2*).

Studiile efectuate în regiunile de descărcare a hidrotermelor de compoziţie clorosodică, în Kamceatka (Paujetka) şi Wairakei (Noua Zeelandă) şi în alte zone ale lumii, au permis delimitarea a trei zone termodinamice la temperatură înaltă (*figurile II.13;14*). Variaţia acidităţii - alcalinităţii şi a compoziţiei chimice, care este funcţie de adâncime, condiţionează particularităţile metamorfismului rocilor şi zonalitatea metasomatică pe verticală (*tabelele A.2-2/5, anexa 2*). În funcţie de caracterul modificării rocilor în regiunea hidrotermelor de la Paujetka s-au putut delimita trei zone: argilizare, ortoclaz-zeolitică şi propilitică care, în general, coincid cu zonele termodinamice (*S.I.Naboko, 1963, V.Ladygin et al., 2000*). În zona termodinamică inferioară a regiunii de dezvoltare a apelor termale de la Paujetka, la adâncimea de 800÷300 m (corespunzător faciesului subvulcanic), metamorfismul se dezvoltă sub acţiunea soluţiilor slab acide (pH=6), clorosodice, la temperaturi de 190÷140°C. Metamorfismul se exprimă prin propilitizarea de tip transilvănean, cu dezvoltarea următoarelor minerale: clorit ± calcit ± pirită; clorit ± calcit ± pirită ± zeolit; clorit ± calcit ± piritā ± anhidrit; clorit ± calcit ± pirită ± hidromice ± cuarţ. În zonele de lângă suprafaţă (300÷30 m), metamorfismul se manifestă prin feldspatizare şi zeolitizare, cu formarea următoarelor minerale: zeolit ± calcit ± cuarţ; zeolit ± ortoclaz ± calcit; ortoclaz ± calcit, în soluţii alcaline (pH=9) (*S.I.Naboko, 1963; V.Ladygin et al., 2000*).

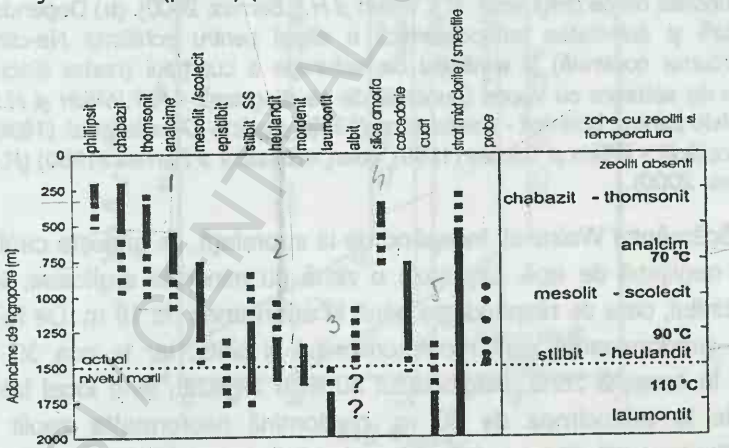


Figura II.14. Distribuţia mineralelor secundare în estul Islandei pe baza hărţilor regiunii Berufjördur (0÷1500 m adâncime de îngropare; *Walker, 1960; Neuhoff et al., 2000*) şi a observaţiilor efectuate în forajele IRDP din regiunea Reydarfjördur (1500÷2000 m adâncime de îngropare; *Mehegan et al., 1982*) (după *T.Fridriksson et al., 2001*).

Caracterul propilitizării este determinat şi de compoziţia litologică a rocilor. În rocile bazice de compoziţie bazaltică şi andezit-bazaltică se dezvoltă cloritul, calcitul şi pirita (hidrotermele de la Paujetka), iar în cele acide (dacite) se

dezvoltă în special hidromicele (Wairakei, Noua Zeelandă; dendrite de dacit în Paujetka). În zona de suprafaţă se produce o metasomatoză potasică intensă, concomitent cu dezvoltarea ortoclazului pe plagioclaz şi zeolitizarea. În acest fel, în regiunile de descărcare a hidrotermelor de profunzime, în timpul migrării spre suprafaţă, se produce metamorfismul rocilor concomitent cu formarea unor roci propilitice ortoclazice, zeolitice şi arigilitice (*S.I.Naboko, 1963; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; V.Ladygin et al., 2000; T.Fridriksson et al., 2001*).

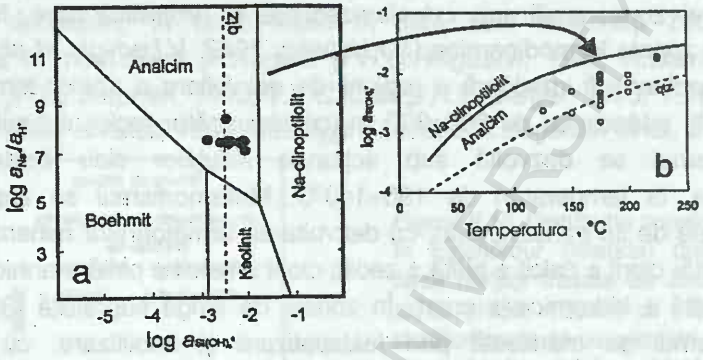


Figura II.15. (**a**) Diagrama de corelaţie dintre activităţile termodinamice ale Na^+, H^+ şi $Si(OH)_4$ şi domeniile de stabilitate pentru Na-clinoptilolit, analcim, bohemit şi caolinit la 175°C (punctele de pe diagramă - *R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 2000*). (**b**) Dependenţa dintre temperatură şi activitatea termodinamică a silicei pentru echilibrul Na-clinoptilolit – analcim (curba continuă) şi echilibrul de saturaţie a cuarţului (curba discontinuă) la presiunea de saturare cu vapori (punctele de pe diagramă - *R.T.Wilkin şi H.L. Barnes, 2000*. Datele pentru: boehmit - *Castet et al.* (1993), caolinit- *Devidal et al.* (1996), analcim şi Na-clinoptilolit - *Wilkin şi Barnes* (1998), cuarţ - *Rimstidt şi Barnes* (1980) (*R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 2000*).

În zăcământul Wairakei, începând de la suprafaţă, se găseşte caolinit cu un conţinut neglijabil de apă. Urmează o zonă cu minerale argiloase, între care apare alunitul, care se răspândeşte până la adâncimea de 18 m. De la 27 m, ca minerale predominante sunt montmorillonitul şi pirita, iar la cca 30 m apare sideritul. În această zonă, plagioclazul nu este argilizat, fiind local înlocuit prin calcit. De la adâncimea de 30 m, predomină neoformaţia zeolit - ptilolit. Concomitent cu ptilolitul se dezvoltă wairakitul şi, în unele cazuri, heulanditul. Metamorfismul chimic al rocilor se poate urmări în zona de dezvoltare a hirotermelor de la Wairakei mai bine decât în zona Paujetka, deoarece aici au fost supuse metamorfismului roci vulcanice de acelaşi tip, cu o compoziţie apropiată de cea a dacitelor, în timp ce în Kamceatka, tufurile sunt formate din detrite de diferite compoziţii (de la cea andezit-bazaltică până la cea dacitică) (*S.I.Naboko, 1963; V.Ladygin, 2000*).

II.3-3. Zeolitizarea secundară

Dezvoltarea unui facies zeolitc în metamorfismul de îngropare depinde de natura litologică a materialului iniţial supus transformărilor mineralogice şi petrografice, transformări determinate de creşterea presiunii litostatice şi temperaturi moderate (*I.Bedelean, 1972; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). Astfel, la temperaturi de cca 200°C, zeoliţii existenţi în rocile sedimentare - heulandit, clinoptilolit, analcim, phillipsit, mordenit - trec în laumontit, specie caracteristică faciesului zeolitic:

$$CaAl_2Si_7O_{18}.\ 6\ H_2O \rightarrow CaAl_2Si_4O_{12}.\ 4\ H_2O + 3\ SiO_2 + 2\ H_2O \quad (II.3)$$

(Heulandit) (Laumontit) (cuarţ)

$$NaAlSi_2O_6.\ H_2O + SiO_2 \rightarrow NaAlSi_3O_8 + H_2O \quad (II.4)$$

(Analcim) (Cuarţ) (Albit)

Laumontitul format poate reacţiona cu calcitul, determinând apariţia prehnitului - un alt mineral tipic paragenezei faciesului zeolitic:

$$CaAl_2Si_4O_{12}.4H_2O + CaCO_3 \rightarrow Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2 + SiO_2 + 3H_2O + CO_2 \quad (II.5)$$

(Laumontit) (Calcit) (Prehnit) (Cuarţ)

Paragenezele principale din faciesul zeolitic sugerează că reacţiile de formare se desfăşoară la temperaturi mai mici de 100°C (*I.Bedelean, 1972; D. Rădulescu, 1981; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

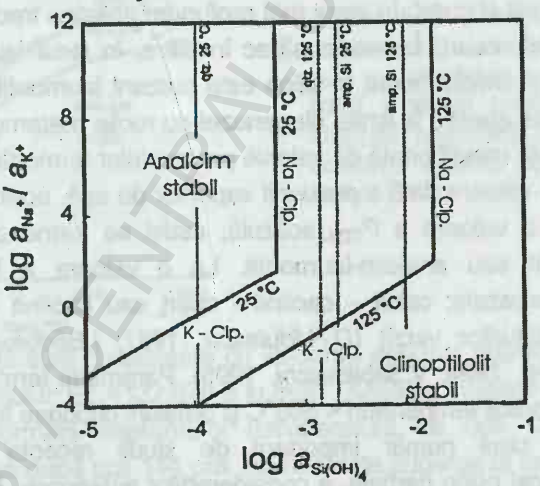


Figura II.16. Diagrama de corelaţie dintre activităţile termodinamice ale Na^+, K^+ şi $Si(OH)_4$ şi domeniile de stabilitate pentru Na-clinoptilolit (Na-Clp.), K-clinoptilolit (K-Clp.) şi analcim (*R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1998*).

În cadrul condiţiilor metamorfismului de îngropare, trecerea paragenezei laumontit + prehnit + clorit sau laumontit + calcit + clorit, în pumpellyt, marchează trecerea la faciesul cu prehnit şi pumpellyt, în parageneza cărora mai apar: cuarţ,

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

albit, clorit, epidot ş.a. La rândul său, faciesul prehnit-pumpellyt trece în cel al şisturilor verzi, la temperaturi de cca 400°C, care, în condiţiile unui gradient geotermic de 20°C/Km, se realizează la adâncimi de cca 20 Km, depăşind astfel limitele metamorfismului de îngropare (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

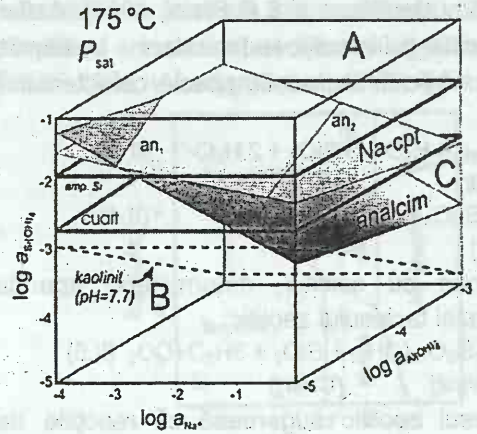


Figura II.17. Domeniile de stabilitate dintre clinoptilolit şi analcim la 175°C (*R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1998*).

În apropierea zonei diagenetice, parageneza zeolitică este cea cu analcim şi cuarţ sau heulandit şi cuarţ. În zone mai profunde, acestea trec în paragenezele cu laumontit, albit, cuarţ. În mediu sărac în silice, în locul laumontitului apare thomsonitul, iar în mediu bogat în silice este prezent laumontitul. Prezenţa sau absenţa faciesului zeolitic la limita diagenezei cu rocile metamorfice din faciesul şisturilor verzi este condiţionată de valorile parametrilor termodinamici: T, P, a_{H2O} şi a_{CO2}. Pentru o valoare dată a presiunii vaporilor de apă, apariţia zeoliţilor este determinată de o valoare a P_{CO2} scăzută; astfel se formează paragenezele: analcim-heulandit sau analcim-laumontit. La o valoare a P_{CO2} ridicată se formează paragenezele: calcit – caolinit - cuarţ sau caolinit – pirofilit - cuarţ (caracteristice şisturilor verzi) (*D.Rădulescu, 1981; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Miyashiro, 1994; V.Şabliovschi, 1996*). Parametrii termodinamici pentru faciesul zeolitic indică temperaturi < 300°C şi presiuni cuprinse între 2 - 8 Kbari.

Rezultatele unui număr important de studii recente au condus la reconsiderarea, cel puţin parţială, a consideraţiilor anterioare. *R.T.Wilkin şi H.L. Barnes* (1998; 1999; 2000) şi *L.G.Benning et al.* (2000) au studiat experimental cinetica şi mecanismul formării analcimului având ca precursori Na-clinoptilolitului şi Na-mordenitului la presiunea de 34,5 MPa, temperatura cuprinsă între 125 şi 225°C şi pH-ul cuprins între limitele 9,2÷10,7, respectiv solubilitatea şi stabilitatea (Ca-,Na-,K)-clinoptilolit, mordenit şi analcim în soluţii apoase. Formarea analcimului, în condiţiile menţionate, presupune următoarea secvenţă de reacţii:

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

Dizolvare clinoptilolit (mordenit) → Nucleaţie analcim → Cristalizare analcim conform următoarei reacţii globale:

$$NaAlSi_5O_{12}.4H_2O + 3H_2O \rightarrow NaAlSi_2O_6.H_2O + 3\,Si(OH)_4 \quad (II.6)$$

Analcimul obţinut experimental de *R.T.Wilkin şi H.L.Barnes* este similar, sub aspect morfologic şi compoziţional (Si/Al = 2,1÷2,7) cu analcimul format în rocile sedimentare prin alterarea rocilor magmatice în condiţii termodinamice scăzute. Viteza de formare a analcimului este funcţie de temperatură şi gradul de suprasaturare a soluţiei conform relaţiei:

$$\ln w = 56{,}76 - \frac{15978{,}9}{T} + 2{,}99.10\text{-}4.\Delta G_r \quad (II.7)$$

în care: T – temperatura absolută; w – viteza de reacţie, ΔG_r – entalpia liberă de precipitare a analcimului:

$$\Delta G_r = R.T.\ln \frac{a_{Na^+}.a_{Al(OH)_4^-}.a^2_{Si(OH)_4}}{K} \quad (II.8)$$

în care: K – constanta condiţională de echilibru (conform stoichiometriei reacţiei) pentru precipitarea analcimului, a – activităţi termodinamice.

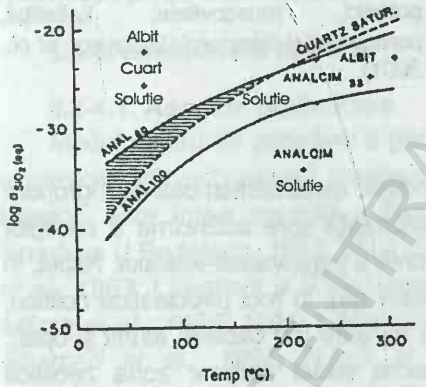


Figura II.18. Domeniile de stabilitate pentru reacţia analcim = cuarţ + albit; a_{H2O} = 1; presiunea = curba de echilibru lichid – vapori pentru H_2O; regiunea haşurată reprezintă domeniul în care analcimul coexistă cu cuarţul (după *R. Boles, 1985*).

Aceste ecuaţii sunt consistente cu valoarea energiei aparente de activare a nucleaţiei analcimului: $E_{a,n}$=132,8÷8,3 kj.mol^{-1}. Aceasta înseamnă că în condiţiile termodinamice formării analcimului (temperatura de cca 125°C), nucleaţia analcimului începe după cca 144 ore. Aceste date sugerează faptul că în condiţii diagenetice transformarea clinoptilolitului în analcim este controlată cinetic până la atingerea stării de echilibru termodinamic. Valorile determinate pentru viteza de creştere a cristalelor de analcim sunt consistente cu valori ale energiei aparente de activare cuprinse între $E_{a,g}$=77,1÷9,4 kj.mol^{-1}. Aceste valori sugerează faptul că procesele de transzeolitizare ale Na-clinoptilolitului şi mordenitului în analcim pot avea loc atât în condiţii diagenetice, cât şi în condiţii

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

hidrotermale. Dacă procesul evoluează în sistem închis, $Si(OH)_4$ rezultat din reacţie precipită sub formă de calcedonie sau cuarţ. În sistem deschis, o parte din $Si(OH)_4$ rezultat din reacţie este eliminat din sistem, iar o parte participă la reacţiile de cristalizare avansată a analcimului (*figurile II.15-18*). Rezultatele obţinute de *R.T.Wilkin şi H.L.Barnes* sunt în bună concordanţă cu observaţiile şi rezultatele studiilor petrografice şi mineralogice existente în literatura de specialitate şi permit o fundamentare termodinamică acceptabilă a paragenezelor zeolitice hidrotermale şi diagenetice (*figurile II.18;19*).

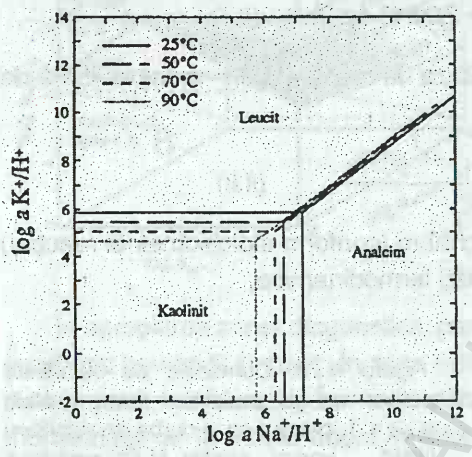


Figura II.19. Domeniile de stabilitate ale mineralelor în sistemul Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O la 25; 50; 75 şi 90°C în ipoteza saturării fazei fluide cu calcedonie şi gibbsit. Datele termodinamice pentru: analcim - *Johnoson et al.* (1982), leucit - *Robie et al.* (1978). Au fost eliminate din calcule următoarele minerale: feldspaţii sodici şi potasici, muscovitele, kalisilitul, paragonitul şi diasporul (*D.Savage et al., 2001*).

În arii independente (geotermale), în condiţiile metamorfismului de îngropare (în absenţa stresului), succesiunea de la suprafaţă spre adâncime a zeoliţilor este următoarea: mordenit şi heulandit-laumontit şi yugawaralit-wairakit. Astfel, în regiunea Wairakei (Insula Nordică, Noua Zeelandă), în roci piroclastice riolitice, au fost separate următoarele zone: zona de levigare (cu caolinit, alunit şi opal); zona cu montmorillonit, dezvoltată pe seama sticlei riolitice; zona zeolitică superioară (cu mordenit şi, uneori, heulandit); zona zeolitică inferioară (cu wairakit şi laumontit, la contact cu cea anterioară); zona cu albit, în partea superioară şi cu adular, în partea inferioară; zona cu hidromice, dezvoltată pe seama plagioclazului. Adâncimea la care apar aceste zone este variabilă.

O altă regiune geotermală este cunoscută în NE Japoniei, Onikobe, unde, după două zone cu sulf nativ şi smectite, urmează trei zone zeolitice cu mordenit, laumontit şi wairakit; în profunzime se separă o zonă cu albit.

Un caz particular îl constituie depozitele de zeoliţi formate prin metamorfismul de îngropare a unor stive groase de roci sedimentare, constituite din material vulcanic sau de altă natură. Analcimul şi heulanditul + clinoptilolitul

sunt zeoliţii obişnuiţi pentru partea superioară a acestor stive sedimentare, în timp ce la adâncimi mai mari predomină laumontitul şi feldspatul. Zeoliţii s-au format prin alterarea sticlei vulcanice, substituind o parte din silicaţii existenţi. Procesele de diageneză conduc la transformarea structurii, texturii şi chiar a compoziţiei mineralogice a sticlei vulcanice. Pe măsură ce creşte grosimea stivelor sedimentare se modifică temperatura şi presiunea la care au loc aceste transformări, în ultimă instanţă ajungându-se la metamorfism. Astfel de depozite sunt relativ larg răspândite în anumite regiuni ale Noii Zeelande, Japoniei, Austriei, Ucrainei şi Rusiei (*G.E.Ray, 1991; T.Esaki şi K.Jiang, 1999; R.C.R. Willan et al., 2000; E.I.Smith et al., 2002; P.F.Ballance şi W.A.Watters, 2002*).

În România, zeoliţii metamorfici sunt cantonaţi în roci epimetamorfice din sfera metamorfismului regional. Caracteristice pentru acestă grupă sunt ocurenţele de pe Valea Leucii, Valea Crişului Negru, Valea Zimbrului-Drăganului din Munţii Apuseni şi de la Muncelul Mic din masivul Poiana-Ruscă. Apariţia zeoliţilor în astfel de roci este pusă pe seama efectului exercitat de metamorfismul hidrotermal banatitic (*I.Bedelean,1972; Gh.Istrate, 1980; D. Rădulescu şi R.Dimitrescu,1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici,1984; R.Cosma, 1986*).

II.3-4. Zeolitizarea terţiară

II.3-4.1. Aspecte preliminare

Modul nostru de abordare a geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice, atât sub aspect practic-experimental, cât şi sub aspect conceptual-teoretic, este într-o anumită măsură diferit de cel prezentat în literatura din România (*I.Bedelean, 1972; 1981; D.Rădulescu şi N.Anastasiu, 1979; R.Cosma et al., 1983; I.Seghedi şi V.Pomîrleanu, 1983; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; I. Mârza et al., 1985; 1991; L.Matei et al., 1987; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989; L. Ghergari et al., 1991; N.Pop et al., 1991; N.Anastasiu et al., 1999*). În accepţiunea noastră, procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice nu poate fi bine înţeles decât în ansamblul complex al proceselor de alterare care se pot dezvolta la nivelul unui tuf vulcanic (argilizare, silicifiere, carbonatare etc.).

În sens fizico-chimic, procesele de alterare ale tufurilor vulcanice pot fi reprezentate formal printr-un complex de fenomene fizice, chimice şi biotice conexe care se iniţiază în cursul formării unui tuf vulcanic, ca un răspuns la perturbările echilibrelor dintre sistemele minerale componente, perturbări datorate fluctuaţiilor parametrilor fizico-chimici determinanţi pentru evoluţia sistemului petrografic global la un moment dat. Acest mod de reprezentare permite sublinierea a trei aspecte esenţiale pentru dinamica proceselor de zeolitizare din tufurile vulcanice:

(1) Procesul de zeolitizare nu se desfăşoară independent de celelalte procese de alterare a tufurilor vulcanice (procese cu evoluţii sincrone sau succesive).

(2) Cuplajele reactive existente între procesele de alterare globale şi între procesele elementare din mecanismele de desfăşurare ale acestora imprimă procesului de zeolitizare un grad ridicat de selectivitate chimică, care se manifestă atât în raport cu substratul mineral, cât şi în raport cu caracteristicile geochimice ale mediului de geneză a tufurilor vulcanice.

(3) Procesele de zeolitizare care pot afecta un tuf vulcanic, în condiţii supergene şi diagenetice, se desfăşoară cu intensităţi şi extinderi diferite, începând cu etapa de transport a materialului vulcanic şi continuând (probabil) până la limita de tranziţie dintre diageneză şi metamorfism.

Referitor la procesele geochimice şi fizico-chimice care se desfăşoară la nivelul unui tuf vulcanic în timpul alterării acestuia, pentru elaborarea strategiilor experimentale, conceperea şi realizarea instalaţiilor de lucru şi la realizarea controlului analitic al proceselor modelate experimental, mai utilă este clasificarea operaţională a acestora (*tabelul II.9*), clasificare bazată pe posibilităţile reale de studiu experimental al acestora şi o serie de consideraţii de ordin termodinamic şi cinetic. În mod formal noi am delimitat două grupe majore de procese:

(1) *Procese simple* (numite uneori şi „procese elementare"): cele care intervin ca etape în mecanismele proceselor geochimice (hidratare / deshidratare, dizolvare / precipitare, hidroliză, complexare, adsorbţie / desorbţie, schimb ionic, extracţie selectivă, transformări polimorfe etc.).

(2) *Procese complexe* (numite uneori şi macroprocese sau procese geochimice): procesele geochimice (argilizare, zeolitizare, celadonitizare etc.) în desfăşurarea cărora intervin, ca secvenţe succesive sau sincrone, diferite procese elementare.

Din punctul nostru de vedere, clasificarea propusă relevă mai clar complexitatea fizico-chimică şi conexiunile dintre procese, mecanismele de desfăşurare a proceselor de alterare şi multiplele intercondiţionări dintre factorii termodinamici şi cinetici care intervin în desfăşurarea acestor fenomene.

În mod curent, prin termenul de *„alterare a rocilor"* se desemnează un complex de procese şi fenomene (fizice, chimice şi biotice) care au ca rezultat dezagregarea şi transformarea mineralogică şi chimică a mineralelor ce alcătuiesc roca respectivă (*V.Ianovici şi N.Florea, 1963; D.Rădulescu şi N. Anastasiu, 1979; N.Anastasiu, 1977; 1986; 1988; E.Yatsu, 1988; D.Bulgariu, 1997; D.Stumbea, 2000*).

Tabelul II.9. Clasificarea generală a proceselor de alterare a tufurilor vulcanice şi „poziţia" zeolitizării în cadrul acestor procese (*D.Bulgariu, 1997;1998* - cu modificări).

A. După etapa de geneză

A.1. Procese de alterare predepoziţionale[1]	A.1-1. În suspensii de mică / mare altitudine
	A.1-2. În timpul transportului acvatic
	A.1-3. În timpul transportului prin val piroclastic
A.2. Procese de alterare sincrone depunerii[2]	A.2-1. Alterarea supergenă
	A.2-2. Alterarea subacvatitică (halmiroliză)
A.3. Procese de alterare postdepoziţionale (diagenetice)	A.3-1. Neomorfismul
	A.3-2. Metamorfismul regional (?)

B. După tipul agenţilor de alterare

B.1. Procese fizico-mecanice				
B.2. Procese fizico-chimice	B.2-1.În soluţie	B.2-1.1. Difuzie		Simplă / Reactivă
		B.2-1.2. Hidratare specii chimice		Fizică / chimică
		B.2-1.3. Hidroliză specii chimice		
		B.2-1.4. Precipitare-dizolvare		Simplă / Indusă
		B.2-1.5. Complexare / decomplexare		Liganzi anorganici / organici
				Schimb de liganzi
		B.2-1.6. Oxidoreducere		Chimice / Fotochimice
		B.2-1.7. Procese de speciaţie chimică[4]		
	B.2-2. La interfaţa mineral / soluţie	B.2-2.1. Difuzie		
		B.2-2.2. Hidratare	Specii chimice fixate din soluţie[5] / din fazele solide[6]	
		B.2-2.3. Hidroliză	Neextractivă / Extractivă	
		B.2-2.4. Precipitare / dizolvare	Specii chimice din faza lichidă[5]	Simplă / Indusă
			Specii chimice din faza solidă[6]	Indusă
		B.2-2.5. Complexare / decomplexare	Specii chimice din faza lichidă[5] / din fazele solide[6]	
		B.2-2.6. Procese redox	Specii chimice din faza lichidă[5] / din fazele solide[6]	
		B.2-2.7. Procese de schimb ionic		
		B.2-2.8. Procese de adsorbţie / desorbţie	Specii ionice	Din soluţie[5] / din faza solidă[6]
			Specii moleculare (din soluţie)	
		B.2-2.9. Procese de speciaţie chimică		
	B.2-3. Procese în faza solidă	B.2-3.1. Difuzie		Simplă / Reactivă
		B.2-3.2. Hidratare[8]		
		B.2-3.3. Hidroliză[9]		
		B.2-3.4. Redox[10]		
		B.2-3.5. Transformăări polimorfe		
		B.2-3.6. Procese de speciaţie chimică[7]		
B.3. Procese biotice				

C. După natura produşilor finali ai alterării[3]

C.1. Argilizare	C.1-1. Smectitizare	C.1-1.1. Montmorillonitizare
		C.1-1.2. Bentonitizare
	C.1-2. Illitizare	
	C.1-3. Caolinitizare	
	C.1-4. Sericitizare	

BCU MS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

C.2. Zeolitizare	C.2-1. Primară	Asociată fazelor hidrotermale tardive ale diferenţierii magmatice, îmbrăcând diferite aspecte caracteristice ale transformărilor autometamorfismului hidrotermal [11].
	C.2-2. Secundară	Corelată de faciesul zeolitic cu parametrii termodinamici scăzuţi, aparţinând tipurilor metamorfismului de îngropare, regional şi al fundurilor oceanice [11].
	C.2-3. Terţiară	Asociată proceselor din domeniul exogen (supergen şi diagentic)[11].
	C.2-4. Transzeolitizare	Proces de transformare reciprocă a mineralelor zeolitice[12].
C.3. Silicifiere		
C.4. Celadonitizare		
C.5. Calcitizare		

Observaţii: [1]Procese de alterare a materialului vulcanic în timpul transportului; [2]Procese de alterare care se desfăşoară în timpul depunerii materialului vulcanic în bazinul de sedimentare; [3]Sunt prezentate numai procesele de alterare cu o frecvenţă de apariţie semnificativă descrise în cadrul tufurilor vulcanice din România; [4]Detalii – *capitolul V*; [5]Se referă la speciile chimice, organice şi / sau anorganice, ionice şi / sau moleculare din soluţie care au fost fixate (prin adsorbţie, precipitare, coprecipitare, complexare etc.) pe suprafeţele fazelor solide; [6]Se referă la speciile chimice, componente ale reţelelor cristaline ale fazelor solide, care fac parte din planele reticulare superficiale şi / sau la speciile chimice levigate din interiorul reţelelor cristaline şi fixate la interfaţa mineral / soluţie; [7]Detalii - *capitolele III* şi *V*; [8,9]Se referă la procesele de hidratare şi hidroliză a speciilor chimice din componenţa planelor reticulare exterioare ale mineralelor cu structuri stratificate şi cu structuri deschise şi / sau speciile chimice cantonate între straturile reticulare, sau în interiorul golurilor din reţele (cazul zeoliţilor şi a unor minerale argiloase; [10]Se referă în special la procesele redox care se defăşoară prin mecanism „electron-vacanţă structurală"; [11]După *I.Bedelean şi S.D.Stoici* (1984); *A.Bărbat şi Al. Marton* (*1989*); [12]După *D.Bulgariu* (*2002*). Dintre „tipurile" de zeolitizări din tabel, caracteristice pentru tufurile vulcanice sunt C.2-3 şi C.2-4.

Din punct de vedere fizico-chimic, alterarea unui tuf vulcanic presupune perturbarea a două categorii de echilibre conexe:

(**1**) Echilibrele dintre mineralele componente ale tufului.

(**2**) Echilibrele dintre tuful vulcanic şi alte sisteme geochimice din jurul său (echilibrele tuf vulcanic / mediu extern).

Cele două categorii de echilibre sunt conectate între ele prin „cuplaje" de diferite tipuri, astfel că perturbarea unora dintre aceste echilibre atrage după sine şi perturbarea celorlalte. În cadrul acestora, competitivitatea proceselor are un rol esenţial (*D.Bulgariu et al., 1999 2003; D.Bulgariu, 1997; 1998; 2000; 2002*). Din acest punct de vedere, sistemul complex de echilibre cuplate ale unui tuf vulcanic apare ca un „*sistem ciclic oscilant*", fapt care determină dificultăţi majore în abordarea acestui sistem mineral în ansamblul său.

Abordarea procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice în contextul global al proceselor de alterare necesită preliminar lămurirea următoarelor aspecte:

(1) Sincronismul dintre geneza tufului vulcanic şi alterarea acestuia. Noi considerăm că procesul de alterare a tufurilor vulcanice se iniţiază simultan cu debutul genezei acestuia, deoarece însăşi procesele de alterare pot fi considerate ca fiind componente ale procesului global de geneză a unui tuf vulcanic.

(2) Măsura în care paragenezele şi compoziţiile chimice descrise la nivelul unui tuf vulcanic reflectă fidel procesele implicate în geneza sa şi caracterele chimico-mineralogice iniţiale ale materialului vulcanic şi ale celui sedimentar (autohton).

(3) Stabilirea gradului de independenţă a proceselor şi fenomenelor în cadrul alterării, a raportului de competitivitate dintre ele şi a modului de cuplare ale acestora. În opinia noastră, aceste procese decurg în regim competitiv astfel că, în raport cu valorile parametrilor fizico-chimici, vor fi dominante acele procese care au un grad mai mare de competitivitate (*figura II.20*).

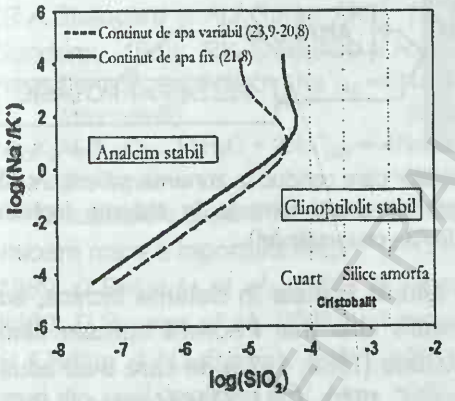


Figura II.20. Efectul cuplat al schimbului cationic şi al apei asupra stabilităţii clinoptilolitului şi analcimului (*J.W.Carey şi D.L.Bish, 1996*).

II.3-4.2. Zeolitizarea în sisteme hidrogeochimice închise

Ocurenţele de zeoliţi formate în sisteme închise ale lacurilor saline sunt legate de alterarea materialului vulcanic (în principal, sticlă vulcanică) în condiţii diagenetice, la un pH > 9,5, urmată de precipitarea rapidă a zeoliţilor. În condiţiile unui pH alcalin au loc o sumă de reacţii între soluţia apoasă şi sticla vulcanică, sticla biogenă, materiale argiloase (montmorillonit), plagioclaz, nefelin şi cuarţ. Paragenezele silicaţilor autigeni din aceste depozite sunt constituite din: silicaţi sodici, feldspat potasic şi borosilicaţi. Cei mai importanţi zeoliţi care se formează în aceste condiţii sunt: clinoptilolitul, phillipsitul şi erionitul, la care se mai pot adăuga: chabazitul şi mordenitul. În condiţii de salinitate moderată se poate

forma şi analcim asociat cu feldspat potasic (*R.H.Mariner şi R.C.Surdam, 1970; R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1968; 1973; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; R.L.Hay şi S.G.Guldman, 1987; A.J.Gude şi R.A.Sheppard, 1988; E.Senderov, 1988; 1993; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; M.de'Gennaro et al., 1991; 1993; S.J.Chipera şi J.A. Apps, 2001; R.L.Hay şi R.A.Sheppard, 2001; T.Christie et al., 2002*).

În general, depozitele de zeoliţi formate în sisteme închise sunt dispuse orizontal, cu o dezvoltare concentrică şi prezintă o zonare concordantă cu gradul de alterare a acestora, indicând totodată o variaţie în timp a salinităţii bazinului de depunere. Zonele exterioare se caracterizează prin prezenţa sticlei proaspete şi, în parte, a mineralelor argiloase, urmată de o zonă cu phillipsit şi clinoptilolit, apoi o zonă cu analcim şi în final o zonă cu feldspat potasic. Apariţia zonelor concentrice este rezultatul unei diferenţieri chimice a soluţiilor apoase în interiorul porilor, care au condus la saturarea tufului în timpul diagenezei. Zeoliţii cu pori mari sunt în general limitaţi la aceste depozite (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1968; 1973; R.A.Sheppard, 1991; 1993*).

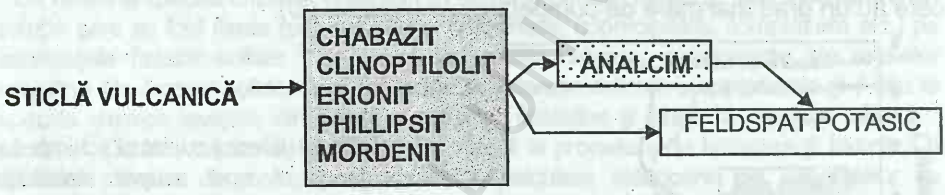


Figura II.21. Reprezentarea schematică a reacţiilor care conduc la zonarea pe orizontală a mineralelor, caracteristică pentru depozitele de zeoliţi formate în sisteme închise lacustre alcaline (*R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1973* - cu modificări).

Pentru a explica geneza zeoliţilor în tufurile formate în sisteme închise, au fost propuse mai multe modele, unul dintre cele mai frecvent aplicate fiind modelul elaborat de *R.A.Sheppard şi A.J.Gude* (1968; 1973), la care s-au adus în timp o serie de completări (*R.A.Sheppard, 1970; 1991; R.H.Mariner şi R.C. Surdam, 1970; R.C.Surdam şi R.A.Sheppard, 1978; L.Matei et al., 1987; A. J.Gude şi R.A.Sheppard, 1988; L.Ghergari et al., 1991; R.A.Sheppard şi G.J. Simandl, 1999; A.Langella et al., 2001; R.L.Hay şi R.A. Sheppard, 2001*).

Schema generală a reacţiilor care conduc la formarea paragenezelor zeolitice în cazul tufurilor vulcanice formate în sisteme închise, pentru cazul particular a tufurilor din lacul Tecopra (California, SUA) şi Big Sandy (Wikieup, Arizona, SUA), este prezentată în *figura II.21*. Asociaţiile de zeoliţi identificate la nivelului acestui depozit, se pot încadra în trei grupe (*R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1973*): (1) *asociaţii de doi zeoliţi*: Chabazit + Clinoptilolit; Chabazit + Erionit; Chabazit + Phillipsit; Clinoptilolit + Erionit; Clinoptilolit + Mordenit; Clinoplitilolit +

Phillipsit; Erionit + Phillipsit; (**2**) *asociaţii de trei zeoliţi*: Chabazit + Clinoptilolit + Erionit; Chabazit + Clinoptilolit + Phillpisit; Chabazit + Erionit + Phillpisit; Clinoptilolit + Erionit + Phillpisit; Clinoptilolit + Erionit + Harmotom; Clinoptilolit + Erionit + Mordenit; (**3**) *asociaţii de patru zeoliţi*: Chabazit + Clinoptilolit + Erionit + Harmotom. Cele mai comune asociaţii de zeoliţi fiind cele de două minerale, ca frecvenţă remarcându-se: Clinoptilolit + Phillpisit, Clinoptilolit + Erionit, iar dintre asociaţiile de trei zeoliţi se remarcă: Chabazit + Clinoptilolit + Erionit şi Clinoptilolit + Erionit + Phillpisit. Paragenezele silicaţilor autigeni identificate în tuful Big Sandy de *R.A.Sheppard şi A.J.Gude* (1973) sunt: montmorillonit + phillipsit + clinoptilolit; montmorillonit + harmotom + chabazit; montmorillonit + clinoptilolit + cuarţ; montmorillonit + clinoptilolit + erionit; montmorillonit + chabazit + clinoptilolit.

Reacţiile probabile, corespunzătoare formării analcimului în cadrul tufurilor formate în sisteme hidrogeochimice închise, nu presupun transformarea directă a sticlei vulcanice. Cele mai multe date indică posibilitatea formării analcimului pe seama mineralelor zeolitice rezultate în primele stadii ale alterării sticlei vulcanice (*R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1968; 1973; E.Senderov şi I.G.Vorobieva, 1984; E. Senderov, 1988; R.L.Sheppard şi R.L.Hay, 2001*):

$$\underset{\text{(clinoptilolit)}}{Na_2K_2CaAl_6Si_{30}O_{72}.24H_2O} + 4Na^+_{(aq)} \Rightarrow \underset{\text{(analcim)}}{6NaAlSi_2O_6.H_2O} + 18H_2O + 18SiO_2 + 2K^+_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} \quad \text{(II.9)}$$

$$\underset{\text{(phillipsit)}}{Na_2K_2Al_6Si_{12}O_{32}.11H_2O} + 2Na^+_{(aq)} \Rightarrow \underset{\text{(analcim)}}{4NaAlSi_2O_6.H_2O} + 7H_2O + 4SiO_2 + 2K^+_{(aq)} \quad \text{(II.10)}$$

Rezultatele experimentale indică faptul că aceste reacţii sunt favorizate de o valoare mare a raportului Na^+/H^+ (*P.C.Hess, 1966; U.Barth-Wirsching şi H.Höller, 1989; D.Bulgariu et al., 1999; A.Silber et al., 1999; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 2000; D.Savage et al., 2001*), un raport Si/Al scăzut (*E.Senderov, 1988; 1993; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1998*), cât şi de o activitate termodinamică redusă a apei din porii zeoliţilor (*R.L.Hay, 1966; W.E.Dibble Jr. şi W.A.Tiller, 1981; J.W. Carey şi D.L.Bish, 1996*). Reacţiile produc levigarea potasiului, calciului şi silicei în mediu şi scăderea concentraţiei soluţiilor în ioni Na^+. Forţa motrice a acestor reacţii pare a fi creşterea alcalinităţii mediului concomitent cu creşterea salinităţii (*R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1973; A.J.Gude şi R.A.Sheppard, 1988; A.Iijima şi S. Oghihara, 1993; L.A.Benning et al., 2000*).

Studiile petrografice au arătat că analcimul se poate forma din majoritatea zeoliţilor, cu excepţia mordenitului. Afirmaţia are însă numai caracter relativ deoarece studiile recente au demonstrat că analcimul din tufurile vulcanice se poate forma şi din mordenit atât în sisteme hidrogeochimice închise, cât şi în sisteme hidrogeochimice deschise (*R.T.Wilkin et al., 1998; 1999; 2000*). Studiul analcimului din tuful formaţiunii miocene Barstow (California, SUA) (*R.A.*

Sheppard şi A.J.Gude, 1968) sugerează existenţa unei corelaţii între raportul Si/Al din analcim şi compoziţia precursorilor săi zeolitici. Analcimul derivă din precursori silicioşi, cum este clinoptilolitul, care au un raport Si:Al ridicat. În formaţiunea Big Sandy analcimul este asociat cu phillipsitul, erionitul şi clinoptilolitul, având raportul Si:Al = 2,50÷2,58; 2,45÷2,60 şi respectiv 2,58÷2,66.

Reacţiile probabile de formare a feldspatului potasic au ca substrat fie zeoliţii neanalcimici, fie analcimul, formaţi în primele stadii ale alterării sticlei vulcanice. Parametrii chimici care afectează transformarea zeoliţilor neanalcimici şi analcimului în feldspat potasic sunt: activitatea termodinamică relativ redusă a apei, un raport K^+/H^+ relativ ridicat şi o activitate termodinamică mare a silicei. Reacţiile de substituţie ale zeoliţilor prin feldspat potasic pot fi redate astfel (*R.A. Sheppard şi A.J.Gude, 1973; A.J.Gude şi R.A.Sheppard, 1988*):

$$\underset{\text{(analcim)}}{NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O} + SiO_2 + K^+_{(aq)} \rightarrow \underset{\text{(feldspat potasic)}}{KAlSi_3O_8} + H_2O + Na^+_{(aq)} \quad \text{(II.11)}$$

$$\underset{\text{(phillipsit)}}{Na_2K_2Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 11H_2O} + 2\,K^+_{(aq)} \rightarrow \underset{\text{(feldspat potasic)}}{4\,KAlSi_3O_8} + 11\,H_2O + 2\,Na^+_{(aq)} \quad \text{(II.12)}$$

$$\underset{\text{(clinoptilolit)}}{Na_2K_2CaAl_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O} + 4K^+_{(aq)} \rightarrow \underset{\text{(feldspat potasic)}}{6KAlSi_3O_8} + 24H_2O + 12SiO_2 + Na^+_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} \quad \text{(II.13)}$$

O serie de studii (*U.Barth-Wirsching şi H.Höller, 1989; R.V.de la Villa et al., 2001*) au arătat că drept precursor la formarea analcimului, clinoptilolitului şi phillipsitului, în tufurile bentonitizate formate în sisteme hidrogeochimice închise hiperalcaline, poate funcţiona bentonita. În aceste condiţii (35÷90°C, pH=11,7÷12,6) sunt posibile o serie de procese de transzeolitizare foarte interesante (*figura II.22*), de exemplu transformarea analcimului sau phillipsitului în heulandit conform următoarelor reacţii:

$$2\,\text{Analcim} + 3.SiO_{2(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} + 4.H_2O = \text{Heulandit} + 2.Na^+_{(aq)} \quad \text{(II.14)}$$

$$\text{Phillipsit} + Ca^{2+}_{(aq)} + 2.SiO_{2(aq)} + 2H_2O = \text{Heulandit} + 2.Na^+_{(aq)} \quad \text{(II.15)}$$

Rezultatele experimentale obţinute de *R.V.de la Villa et al.* (2001) nu sunt concordante cu rezultatele mai multor studii referitoare la procesele de zeolitizare şi transzeolitizare în sisteme hidrogeochimice închise. Comparând *reacţiile II.14;15* cu *reacţiile II.9;10*, transformările din *figura II.21* (*R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1973*) şi rezultatele obţinute de *R.T.Wilkins şi colab.* (1998; 1999; 2000 – *figurile II.15;16;17;23*; *reacţiile II.6; 16-21*), rezultă că procesele de transzeolitizare sunt aparent procese reversibile. Din punctul nostru de vedere, în cazul acestor procese, este vorba mai degrabă de o reversibilitate ciclică şi nu de o reversibilitate în sensul clasic al noţiuni (v. *capitolul I, volumul II*). Acest mod de evoluţie a proceselor de zeolitizare şi transzeolitizare este impus de cuplajul reacţiilor, regimul competitiv şi mecanismele ciclice de desfăşurare a lor (*D.Bulgariu, 2000; 2002*).

II.3-4.3. Zeolitizarea în sisteme hidrogeochimice deschise

Depozitele de zeoliţi din această grupă s-au format ca urmare a modificărilor chimice suferite de cenuşa vulcanică depusă în lacuri cu apă dulce, sau prin depunerea şi scurgerea acestora pe suprafeţele uscate ale pământului, constituind depozite piroclastice neconsolidate - tephra (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; R.L.Sheppard şi G.J. Simandl, 1999; R.L.Hay şi R.A.Sheppard, 2001*). În sistemele hidrogeochimice deschise, alterarea sticlei vulcanice odată începută este rapidă şi completă. Procesul se desfăşoară într-un mediu puternic alcalin (pH ≅ 9,5). Ocurenţele de acest tip prezintă o zonalitate pe verticală, evidenţiată, atât de prezenţa zeoliţilor, cât şi de prezenţa altor minerale silicatice, zonalitate determinată de caracterul chimic al apelor meteorice de infiltraţie.

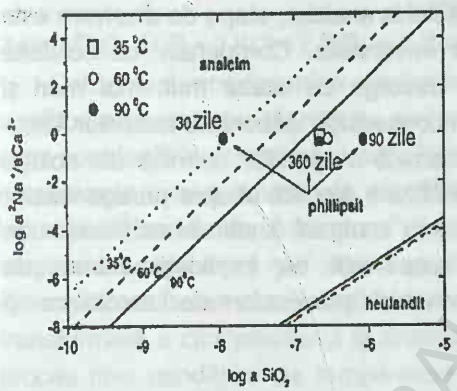


Figura II.22. Diagrama de corelaţie dintre activităţile termodinamice ale Na^+, Ca^{2+} şi SiO_2 şi domeniile de stabilitate pentru analcim, phillipsit şi heulandit (după *R.V. de la Villa et al., 2001*).

Studiul comparativ efectuat de *M.De'Gennaro şi M.Adabbo* (1993) asupra a 18 tufuri vulcanice zeolitice din Europa a indicat faptul că majoritatea dintre acestea s-au format în condiţiile unor sisteme hidrogeochimice deschise prin mecanism de tip „geoautoclavă" sau tipic hidrotermal. Studiile experimentale efectuate de *M.De'Gennaro şi C.Colella* (1991) asupra zeolitizării artificiale a sticlelor vulcanice trahitice şi fonolitice au confirmat doar parţial valabilitatea acestui mecanism.

Un model interesant, concordant sub aspectul interpretărilor şi concluziilor cu modelul elaborat de *M.de'Gennaro şi colab.*, este cel prezentat de *R.T.Wilkins şi colab.* (1998; 1999; 2000), model la care am mai făcut sumare referiri şi în discuţiile anterioare. În accepţiunea cercetătorilor menţionaţi, esenţiale în formarea paragenezelor zeolitice sunt procesele de transzeolitizare şi relaţiile de stabilitate dintre zeoliţii aparţinând seriilor convergente. Procesele globale de transformare a clinoptilolitului şi mordenitului în analcim (*reacţia II.6*), în soluţii apoase neutre sau alcaline, temperaturi de 25÷225°C şi presiuni cuprinse între 1

bar şi 34,5 MPa, sunt controlate cinetic de reacţiile de dizolvare ale clinoptilolitului şi mordenitului:

$$NaAlSi_2O_6.H_2O_{(an.1)} + 5H_2O_{(l)} \Rightarrow Na^+_{(aq)} + [Al(OH)_4]^+_{(aq)} + 2\,Si(OH)_{4(aq)} \quad (II.16)$$

$$Na_{0,85}Al_{0,85}Si_{2,15}O_6.H_2O_{(an.2)} + 5H_2O_{(l)} \Rightarrow 0,85Na^+_{(aq)} + 0,85[Al(OH)_4]^+_{(aq)} + 2,15Si(OH)_{4(aq)} \quad (II.17)$$

$$Na_{1,1}Al_{1,1}Si_{4,9}O_{12}.3,5H_2O_{(cp.1)} + 8,5H_2O_{(l)} \Rightarrow 1,1Na^+_{(aq)} + 1,1[Al(OH)_4]^+_{(aq)} + 4,9Si(OH)_{4(aq)} \quad (II.18)$$

$$K_{1,1}Al_{1,1}Si_{4,9}O_{12}.2,7H_2O_{(cp.2)} + 9,3H_2O_{(l)} \Rightarrow 1,1K^+_{(aq)} + 1,1[Al(OH)_4]^+_{(aq)} + 4,9Si(OH)_{4(aq)} \quad (II.19)$$

$$Ca_{0,56}Al_{1,12}Si_{4,88}O_{12}.3,9H_2O_{(cp)} + 8,1H_2O_{(l)} \Rightarrow 0,56Ca^+_{(aq)} + 1,12[Al(OH)_4]^+_{(aq)} + 4,88Si(OH)_{4(aq)} \quad (II.20)$$

$$Ca_{0,515}Al_{1,03}Si_{4,97}O_{12}.3,1H_2O_{(md)} + 8,9H_2O_{(l)} \Rightarrow 0,515Ca^+_{(aq)} + 1,03[Al(OH)_4]^+_{(aq)} + 4,97Si(OH)_{4(aq)} \quad (II.21)$$

După datele existente în literatura de specialitate, în mecanismul de transzeolitizare a clinoptilolitului / mordenitului la analcim, etapa de dizolvare este reversibilă, însă procesele globale sunt ireversibile. Comparativ cu celelalte etape ale procesului global, dizolvarea decurge cu viteze mult mai mari şi presupune energii de activare mai mici. În consecinţă, influenţele factorilor fizico-chimici (temperatura, activitatea termodinamică a speciilor chimice din soluţie etc.) asupra procesului global de transzeolitizare, implicit asupra paragenezelor zeolitice, se vor manifesta în mod direct prin controlul cinetic al echilibrelor de dizolvare (*figurile II.20,22,25*). Aceste observaţii au implicaţii extrem de importante asupra selectivităţii şi geochimiei proceselor de zeolitizare şi transzeolitizare (*v. capitolul IV, volumul II*).

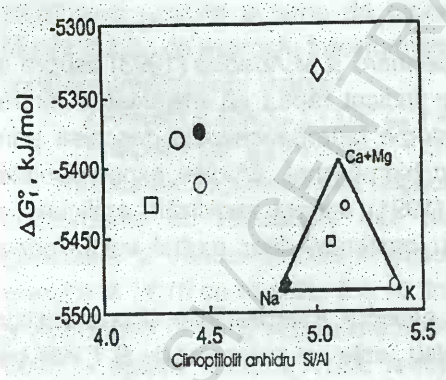


Figura II.23. Energia liberă Gibbs standard de formare a clinoptilolitului anhidru la 25°C în funcţie de raportul Si/Al. *Notaţii*: ◇ date după *Johnson et al.* (1991); □ date după *Wilkin şi Barnes* (1998); ○ date după *Bowers şi Burns* (1990); ● date după *Murphy et al.* (1996) (*R.T.Wilkins şi R.T.Barnes, 1998*).

Abordări pe baze termodinamice şi cinetice a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice din România au fost realizate de un grup restrâns de cercetători (*L.Matei et al., 1987; R.Cosma et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; L.Ghergari et al., 1991; N.Pop et al., 1991*). De cele mai multe ori, aceste studii constau din extrapolarea unor modele mai puţin adecvate naturii genetice a tufurilor vulcanice zeolitice din România.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

L.Matei et al. (1987) propun pentru procesul de zeolitizare din tufurile zeolitice din România o schemă de transformări (*figura II.24*), care reprezintă o particularizare a modelului propus de *R.A.Sheppard şi A.J.Gude* (1973), pentru tufurile vulcanice formate în sisteme hidrogeochimice închise. În opinia lui *L.Matei et al.* (1987), factorul principal care a favorizat procesul de zeolitizare a fost apa marină cu o alcalinitate medie şi un conţinut relativ ridicat de sodiu şi potasiu. În raport cu datele mineralogice şi chimice referitoare la tufurile vulcanice din România, *L.Matei et al.* (1987) consideră că reacţiile principale implicate în procesul de zeolitizare a tufurilor din România sunt următoarele:

$$2KAlSi_3O_8+2NaAlSi_3O_8+CaAl_2Si_2O_8+24H_2O+16SiO_2 \rightarrow Na_2K_2CaAl_6Si_{30}O_{72}.24H_2O \quad (II.22)$$

$$2Na_2K_2CaAl_6Si_{30}O_{72}.24H_2O + 2CO_2 \rightarrow 4NaAlSi_2O_6.H_2O + 4KAlSi_3O_8 + Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 + 16H_2O + 36SiO_2 + 2CaCO_3 \quad (II.23)$$

$$2\ NaAlSi_2O_6.\ H_2O + 2\ KCl + 2\ SiO_2 \rightarrow 2\ KAlSi_3O_8 + 2\ NaCl + H_2O \quad (II.24)$$

Calculele termodinamice efectuate pe baza acestor reacţii au condus la următoarele rezultate: (**1**) reacţia de formare a clinoptilolitului din sticla vulcanică este spontană la temperaturi sub 89°C şi presiuni sub 143 atm., ceea ce ar corespunde unei adâncimi de cca 550 m, într-o coloană de roci cu greutatea volumetrică medie de 2,65 $g.cm^{-3}$; prezenţa apei accelerează această reacţie; creşterea temperaturii şi / sau a presiunii peste valorile de echilibru indicate determină inhibarea reacţiei, sticla vulcanică rămânând nealterată; (**2**) reacţia de transformare a clinoptilolitului la analcim are loc cu scăderea volumului, fiind un proces tipic condiţiilor de temperatură şi presiune relativ ridicate; reacţia este acompaniată de levigarea ionilor de K^+ şi Na^+ din structura clinoptilolitului, fiind posibilă formarea simultană, probabil printr-o reacţie secundară (?), a feldspatului potasic şi calcitului; reacţia este spontană la temperaturi mai mari de 75°C şi presiuni mai mari de 215 atm, ceea ce ar corespunde unei adâncimi de ≅ 800 m.

Figura II.24. Reprezentarea schematică a reacţiilor de formare a zeoliţilor în cazul tufurilor vulcanice din România (*L.Matei et al., 1987*).

Problema zeolitizării tufurilor vulcanice din România a fost abordată într-un număr mare de lucrări în contextul studiului proceselor de alterare care apar la nivelul acestora. Însă, problema intercondiţionărilor geochimice dintre procesele de alterare care pot afecta un tuf vulcanic nu a fost abordată în mod direct. *I.Mârza et al. (1985)* şi *L.Ghergari et al.* (1991), în câteva studii care vizează

geochimia proceselor de alterare a tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei, au abordat şi problema procesului de zeolitizare (terţiară). În opinia acestora, procesele de zeolitizare, care se desfăşoară în majoritatea tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei, sunt dependente de natura petrografică şi chimismul acestora. Lucrările abordează problema zeolitizării în mod independent de alte procese de alterare care se desfăşoară sincron la nivelul unui tuf zeolitic (montmorillonitizare, silicifiere, celadonitizare etc.). Schemele principalelor transformări implicate în procesele de zeolitizare (*figura II.25*) propuse de *L.Ghergari et al.* (1991) sunt susţinute de paragenezele zeolitice identificate în majoritatea tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei.

Formele de apariţie ale mineralelor zeolitice identificate la nivelul tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei: (**1**) pseudomorfoze după sticla vulcanică, formate fie prin transformarea parţială a sticlei cu dispunerea neorientată a cristalelor, fie prin substituţia sticlei cu zeoliţi; (**2**) depozite alveolare pe suport de sticlă vulcanică sau feldspaţi; (**3**) substituţia parţială sau totală a feldspaţilor (apare mai rar). Paragenezele zeolitice identificate, cu o frecvenţă mai mare de apariţie, sunt: clinoptilolit + mordenit; clinoptilolit + montmorillonit; clinoptilolit + mordenit + montmorillonit; clinoptilolit + celadonit; clinoptilolit + mordenit + celadonit; analcit + montmorillonit + clorit; analcit + celadonit + montmorillonit + clorit. Se apreciază că zeolitizarea tufurilor din Bazinul Transilvaniei a avut loc în condiţii halmirolitice.

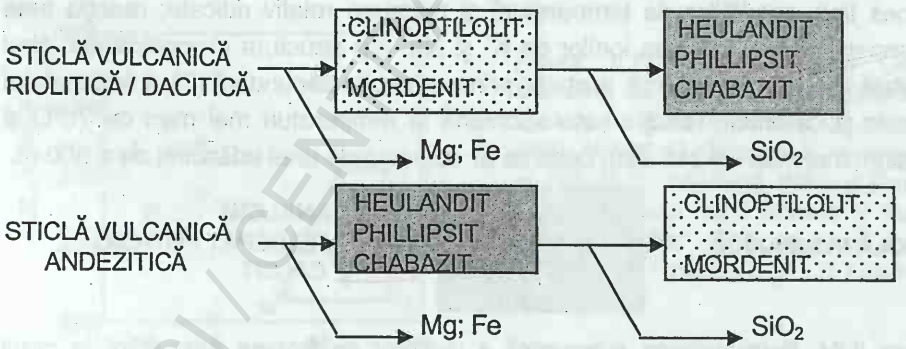


Figura II.25. Schemele principalelor transformări implicate în procesele de zeolitizare a tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei (*L.Ghergari et al., 1991*).

După datele prezentate de *N.Pop et al.* (1991), în studiile geochimice efectuate asupra tufurilor vulcanice din Depresiunea Maramureş, procesul de zeolitizare a sticlei vulcanice de compoziţie riodacitică poate fi redat prin ecuaţia de bilanţ prezentată în *figura II.26.* În timpul procesului de zeolitizare, sticla vulcanică de compoziţie riodacitică se îmbogăţeşte în Ca^{2+}; Mg^{2+} şi Na^{+} şi sunt

levigate K^+; Al şi Si (de multe ori levigările au caracter aparent, datorită creşterii conţinutului de apă a rocii zeolitizate). Corelaţiile dintre SiO_2 - K_2O şi K_2O - Na_2O, stabilite de *N.Pop et al.* (1991), sunt în bună concordanţă cu datele mineralogice şi chimice, iar corelarea negativă a alcaliilor (Na_2O, K_2O) cu CaO se datorează aportului de calciu în cursul zeolitizării. Raportat la modelele genetice cunoscute, depozitele de zeoliţi studiate de *N.Pop et al.* (1991) se încadrează în tipul "*open system deposits*" (*R.A.Sheppard şi S.A.Gude, 1973; F.A.Mumpton, 1977*) şi se plasează în zona cu clinoptilolit-mordenit (*R.L.Hay, 1978*).

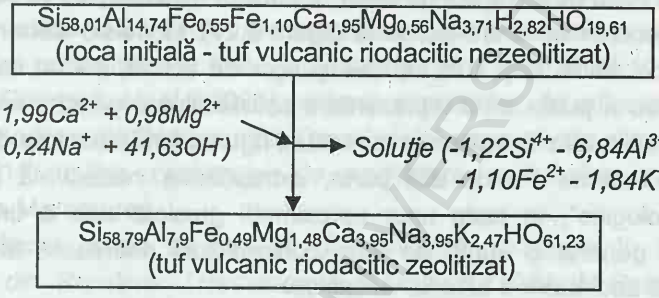


Figura II.26. Reprezentarea schematică a zeolitizării sticlei vulcanice de compoziţie riodacitică în cazul tufurilor vulcanice din Depresiunea Maramureş (*N.Pop et al., 1991*).

Chiar şi o analiză sumară a datelor existente în literatura de specialitate relevă faptul că zeolitizarea tufurilor vulcanice este un proces extrem de complex şi selectiv, fapt care determină dificultăţi mari în abordarea acestuia, atât din punct de vedere teoretic, cât şi din punct de vedere experimental. Afirmaţia nu este gratuită şi se reprezintă un argument al autorului pentru a diminua unele deficienţe ale metodelor de studiu utilizate şi ale interpretărilor făcute. În câteva studii anterioare (*D.Bulgariu et al., 1996; 1998; D.Bulgariu, 1997; 1998; 2000; 2002*) am subliniat faptul că tendinţele de evoluţie a tufurilor vulcanice (reprezentate ca sisteme petrografice, în sens *M.Şeclăman, 1981*) nu pot fi caracterizate univoc şi riguros prin aplicarea separată a metodelor termodinamice, cinetice şi geochimice. Diversitatea problemelor care trebuie rezolvate pentru a realiza o interpretare acceptabilă a geochimiei procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice necesită o abordare interdisciplinară.

Zeoliţii din seriile analcimului şi clinoptilolit-heulandit sunt cei mai frecvenţi în aproape toate tipurile de roci zeolitifere (*G.Gottardi şi E.Galli, 1985*), iar relaţiile de stabilitate dintre zeoliţii celor două serii ar putea constitui una dintre căile posibile pentru elucidarea mecanismelor şi geochimiei procesului de zeolitizare. Deocamdată, ipotezele, concepţiile şi modelele referitoare la mecanismele proceselor de zeolitizare şi transzeolitizare, secundară (în condiţii metamorfice) şi

terţiară (în condiţii diagenetice), fie că sunt fundamentate pe consideraţii de ordin geologic şi petrografic, fie pe consideraţii fizico-chimice, au doar caracter aproximativ şi un grad de generalitate relativ redus. Principalul inconvenient al modelelor existente derivă din faptul că paragenezele zeolitice constituie sisteme minerale care evoluează în condiţii de neechilibru iar majoritatea modelelor operează în aproximaţia stării de echilibru sau a stării staţionare.

În literatura geologică din România şi din străinătate, sunt frecvent utilizate metodele de interpretare a dinamicii procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice pe baza observaţiilor de teren, a studiilor mineralogico-petrografice şi a corelaţiilor geochimice dintre elemente (*figura II.27*). Modelele elaborate în baza unor astfel de studii, deşi sunt intuitive şi uşor de aplicat, au un caracter prea general pentru a putea da o reprezentare satisfăcătoare geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice şi nu sunt riguros fundamentate din punct de vedere fizico-chimic. Pe de altă parte, extrapolarea inadecvată a diferitelor „modele geologice", în baza unor aproximaţii grosiere sau a unor analogii formale, au generat o sumă de date contradictorii referitoare la geochimia procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice.

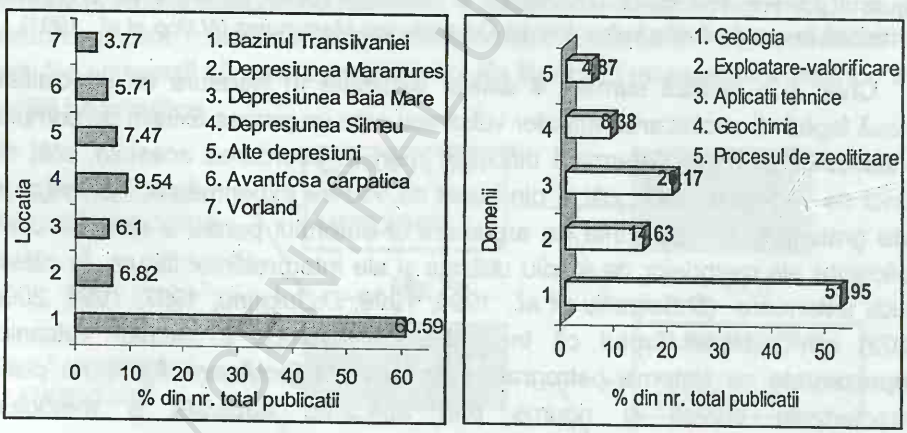


Figura II.27. Ponderea studiilor (din fluxul principal de publicaţii) referitoare la tufurile vulcanice şi zeoliţii naturali de pe teritoriul României până în anul 2002: (a) distribuţia studiilor în raport cu locaţia tufurilor vulcanice; (b) distribuţia studiilor în raport cu direcţiile prioritare de cercetare. Pentru realizarea statisticii au fost luate în calcul un număr de 683 publicaţii (articole, monografii, teze de doctorat, rapoarte de cercetare).

Deşi în majoritatea studiilor mineralogico-petrografice efectuate asupra tufurilor vulcanice din România sunt discutate şi diferite aspecte referitoare la procesul de zeolitizare, totuşi numărul lucrărilor care vizează explicit această

problemă este redus – cca 4,87 % din numărul studiilor din fluxul principal de publicaţii (*figura II.27*). Particularităţile procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei, comparativ cu tufurile vulcanice zeolitice din alte regiuni ale ţării şi din lume, au fost evidenţiate de *I.Bedelean* (1982), într-un studiu asupra paragenezelor zeolitice din tuful de Dej. *I.Mârza* (1962; 1965; 1970), *F.Popescu et al.* (1975; 1978), *I.Mârza et al.* (1985; 1991), *Gh.Istrati* (1980), *N.Pop et al.* (1982; 1991), *A.Bărbat şi Al.Marton* (1983), *R.Cosma et al.* (1983), *R.Cosma* (1986), în câteva studii de sinteză referitoare la zăcămintele de zeoliţi din România, discută pe larg caracteristicile fizico-chimice şi mineralogice ale zeoliţilor autigeni. Studii minuţioase şi bine argumentate din punct de vedere mineralogic şi petrografic au fost efectuate de către *I.Mârza et al.* (1985;1988; 1991) şi *L.Ghergari et al.* (1991), asupra proceselor de alterare a tufurilor vulcanice Neogene din Depresiunea Transilvaniei, respectiv de către *N.Pop et al.* (1982; 1991) asupra procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice din Depresiunea Maramureş.

Cele câteva lucrări de sinteză şi monografii existente în literatura de specialitate din România (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*) nu pot acoperi deocamdată deficitul ştiinţific existent în acest domeniu.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III
METODE EXPERIMENTALE

III .1. ASPECTE PRELIMINARE

Cu toate că în literatura de specialitate s-a acumulat un volum relativ mare de date analitice referitoare la compoziţia chimică şi mineralogică a tufurilor vulcanice şi zeoliţilor naturali, totuşi caracterul difuz şi dispersia acestor date pe problematici relativ înguste face extrem de dificilă corelarea lor. În aceste condiţii, într-o primă etapă a studiului elaborat de noi, a fost necesară selecţionarea riguroasă şi atentă a datelor analitice existente în literatură şi „redimensionarea" unor metode de studiu, concordant cu scopul urmărit de acest studiu şi complexitatea probelor studiate. În vederea efectuării calculelor şi elaborarea metodelor de interpretare a geochimiei procesului de zeolitizare au fost reţinute numai acele rezultate care satisfac nivelul minim de relevanţă analitică. Această selecţie a fost aplicată atât rezultatelor experimentale proprii, cât şi celor preluate din literatura de specialitate.

Eşantioanele de rocă prelevate din teren, după o pregătire preliminară corespunzătoare (*figura 1, introducere*), au fost supuse unui complex de analize chimice şi instrumentale cu scopul de a stabili compoziţia mineralogică şi chimică a acestora. De asemenea, din eşantioanele de rocă (tuf vulcanic) au fost separate o serie de minerale care ulterior au fost utilizate în studiul dinamicii sistemelor mineral / soluţie sau ca referinţe în analizele chimice şi fizico-chimice.

Pentru determinarea compoziţiei mineralogice şi chimice, atât pentru probele de tuf vulcanic, cât şi pentru monomineralele separate din acestea, s-au utilizat în general metodele curente, specifice unor astfel de studii (*tabelele A.3-1;2, anexa 4*): analize chimice, spectrometrie de absorbţie şi emisie atomică, spectrometrie de absorbţie moleculară în domeniile IR şi UV-VIS, difracţie cu raze X, metode electrochimice (pH-metrice, potenţiometrice), metode termice, metode cromatografice, microscopie optică etc. În general, analiza prin difracţie cu raze X şi microscopia electronică, metode frecvent utilizate în studiile petrografice şi mineralogice sunt insuficiente pentru diferenţierea cu precizie a tipurilor de zeoliţi prezenţi în tufurile vulcanice, mai ales în cazul clinoptilolitului şi heulanditului coprezenţi în majoritatea tufurilor vulcanice investigate. Din acest motiv, analizele chimice şi fizico-chimice incluse în metodologia clasică de studiu au fost completate cu o serie de metode specifice: determinarea naturii cationilor de schimb, determinarea capacităţii de schimb ionic şi a capacităţii de adsorbţie, comportarea acido-bazică (în sens Brönsted, Lewis sau Pearson).

În acest capitol, în afara aspectelor de ordin metodologic, ne vom referi în sinteză şi la unele probleme care vizează aplicabilitatea şi utilitatea diferitelor

BCU "LUCIAN BLAGA" CLUJ-NAPOCA LIBRARY

metode experimentale de studiu, nivelul de relevanţă a datelor experimentale furnizate de o metodă sau alta şi maniera în care pot fi corelate aceste date în contextul problematicii abordate de noi.

III.2. SEPARAREA MINERALELOR DIN TUFURILE VULCANICE

III.2-1. Metodologia generală de lucru

Din punct de vedere practic, probleme deosebite ridică separarea şi concentrarea mineralelor din tufurile vulcanice, în special separarea mineralelor zeolitice. Cele mai multe studii recomandă următoarea succesiune de metode:

Mărunţire ⇒ Sortare granulometrică ⇒ Separare cu lichide grele ⇒ Separare magnetică

Strategia experimentală urmată de noi la separarea şi concentrarea mineralelor din tufuri vulcanice este prezentată în *figura III.1*. Pentru separarea şi concentrarea mineralelor din tufuri vulcanice, noi am utilizat următoarele metode: (**1**) separarea cu lichide grele, (**2**) separarea magnetică, (**3**) separarea prin flotaţie, (**4**) extracţia selectivă cu solvenţi organici nepolari, (**5**) separare prin electroforeză plană (*M.N.Ţueva, 1954; J.McAndrew, 1957; B.H.Flinter, 1959; Y. Marcus şi A.S.Kertes, 1969; Gh.C.Gâţă, 1972; Yu.A.Zolotov şi M.N.Kuzmin, 1973; N.Anastasiu, 1977; N.Iorga,1981; C.Liteanu et al., 1981; I.Crăiescu et al., 1982; E.Jecan, 1983; M.Bengescu et al.,1983; N.E.Perescu, 1985; L.Stoica, 1997; D.Bulgariu, 2002*).

Prin aplicarea succesivă a metodelor de separare şi concentrare, din probele de tuf vulcanic au fost fracţionate probe monominerale – puritatea de 95÷ 99,60 %. Au fost vizate mineralele zeolitice, sticla vulcanică, silicea (cuarţ, cristobalit, opal şi silice amorfă), celadonitul, feldspaţii, biotitul, muscovitul, turmalina şi o serie de minerale argiloase.

III.2-2. Separarea cu lichide grele

III.2-2.1. Aparatura şi tehnica de lucru

Comparativ cu variantele cunoscute în literatura de specialitate (*M.N.Ţueva, 1954; N.Anastasiu,1974; N.Iorga,1981; I.Crăiescu et al.,1982; P.Jezequel, 1990; G.Gillet şi V.Bureau, 1992*), instalaţia utilizată de noi prezintă o serie de modificări. S-a utilizat o pâlnie de separare cilindrică prevăzută cu manta de încălzire electrică, ceea ce a permis efectuarea determinărilor experimentale în condiţii de temperatură riguros controlate. Pentru a mări viteza de lucru s-a utilizat o instalaţie de filtrare la vid, fracţiunile minerale fiind colectate în creuzete filtrante (G.3 şi G.4). Ca lichide grele s-au utilizat: soluţie Thoulét ($K_2[HgI_4]$),

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

soluţie Clerici [$CH_2(COOTl)_2$+H-COOTl], bromoform ($CHBr_3$) şi soluţie Brauns (CH_2I_2) de diferite concentraţii, având greutăţile specifice riguros determinate prin măsurători directe (metoda picnometrică). Caracteristicile analitice ale lichidelor grele utilizate la separarea mineralelor din tufurile vulcanice sunt prezentate în *tabelul A.3-1 (anexa 3)*.

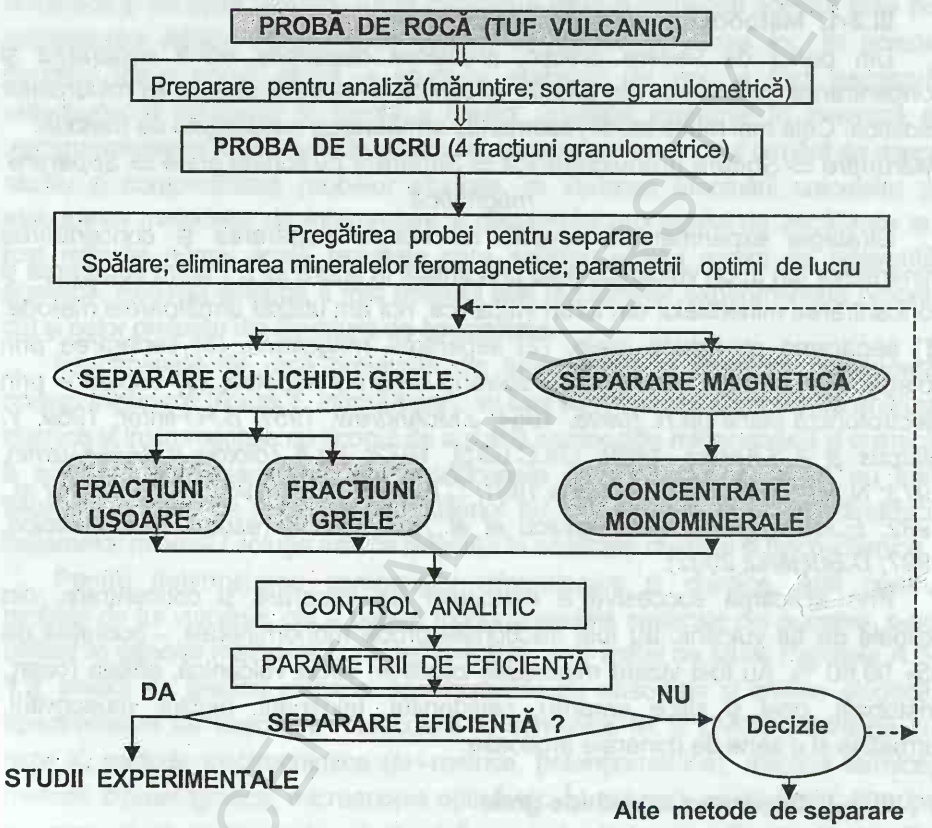


Figura III.1. Strategia experimentală urmată la separarea mineralelor din tufurile vulcanice zeolitice (*D.Bulgariu, 2002*).

Ca etapă preliminară efectuării separării cu lichide grele s-a procedat la testarea „compatibilităţii" dintre mineralele componente ale tufurilor vulcanice şi lichidele grele utilizate. Testele au fost efectuate atât pe probele de rocă (tuf vulcanic), cât şi pe probele monominerale separate din tufuri. Observaţiile experimentale au permis estimarea gradului relativ de agresivitate chimică a lichidelor grele asupra diferitelor minerale şi un timp optim de contact între faze (mineral / lichid greu). În funcţie de compoziţia mineralogică a probelor de tuf

vulcanic utilizate, timpul de contact optim dintre faze a fost: (**1**) soluţia Thoulét: 10÷25 minute, (**2**) soluţia Clerici: 15÷20 minute, (**3**) bromoform: 20÷45 minute şi (**4**) soluţia Brauns: 5÷20 minute. În cazul probelor de tuf cu un conţinut mai mare (suma acestora > 2 %) de minerale carbonatice, fosfaţi, sulfuri şi halogenuri, timpul de contact dintre faze a fost micşorat cu aproximativ 5 minute, pentru a se reduce deteriorarea şi contaminarea probelor monominerale.

Tabelul III.1. Mineralele utilizate la prepararea etaloanelor pentru separarea cu lichide grele şi pentru separarea magnetică.

Mineral	Observaţii	Culoare	G.s. [g.cm^{-3}]	χ [CGS].10^6
Cuarţ	Reactiv, puritate analitică (produs Merck)	Alb	2,606÷2,628	- 0,6391
Granat[2]	Skarne - Ocna de Fier (jud. Covasna); grossular – cca 95 % şi andradit	Galben-verzui	3,792÷3,805	+ 42,3081
Mică[1] (Biotit)	Pegmatite cu mică - dealul Tâlva, Voislova Băiuţar (jud. Caraş-Severin)	Negru-brun	2,960÷3,129	+28,6069
Turmalină [2]	Depozite terigene - stratele de Jibou, perimetrul Agârbiciu -cca 5 % turmalină	Negru-brun	2,976÷3,148	+ 41,2275
Zircon[2]	Depozite terigene - stratele de Valea Nădăşului, Valea Chioarului - Răzoare (cca 18 % zircon)	Gri-cenuşiu	4,588÷4,614	+ 0,4083
Piroxeni[2]	Skarn wollastonitic, Băiţa-dealul Dosul Blidarului (jud. Bihor); cca 65 % wollastonit	Galben-roşcat	2,916÷3,171	+ 38,5581
Calcit	Zăcământul Căzăneşti (Valea Ponorului), jud. Hunedoara	Alb-lăptos	1,106÷1,434	- 0,3977
Siderit	Reactiv, puritate analitică (produs Merck)	Brun	3,689÷3,705	+ 98,3744
Sticlă vulcanică riolitică (perlit)	Zăc1mântul Oraşul Nou-perimetrul A (dealul Negru), jud. Satu Mare	Cenuşiu-verzui	1,155÷1,210	+ 0,1894
Feldspat[3] (Ortoclaz)	Pegmatit feldspatic, valea Iara - Munţii Apuseni	Slab roz	2,652÷2,714	- 0,4387

G.s. = greutatea specifică – determină1ri prin metoda picnometrică. χ = susceptibilitatea magnetică specifică - valorile reprezintă limitele a 5 determinări. Probe obţinute prin amabilitatea prof.dr. *V.Erhan*[1], conf.dr. *V.Şabliovschi*[2] şi conf.dr. *D.Stumbea*[3] - Departamentul de Geologie - Geochimie Iaşi.

III.2-2.2. Determinări experimentale

Pentru lucru s-au utilizat 4 fracţiuni granulometrice: $\varnothing_1$=0,160÷0,100 mm; $\varnothing_2$=0,100÷0,071 mm; $\varnothing_3$=0,071÷0,045 mm şi $\varnothing_4$ < 0,045 mm, obţinute prin sitarea materialului petrografic iniţial. În cazul probelor de rocă din care s-au

extras fracţiuni monominerale utilizate ulterior în analizele chimice, la separare s-au utilizat numai lichide grele de natură organică (bromoform sau soluţie Brauns). Fracţiunile minerale separate cu lichide grele, după o spălare cu soluţiile adecvate, au fost uscate timp de 2 zile în exicator şi apoi în etuvă (la 50÷60°C). După uscare, fracţiunile minerale separate au fost determinate prin cântărire.

Tabelul III.2. Rezultatele experimentale obţinute la fracţionarea unui tuf vulcanic zeolitic (riodacitic; proba A.3-10) prin metoda cu lichide grele. Lichid greu: bromoform (G.s = 2,4854 g.cm^{-3}, la 22°C) . Timp de contact între faze : 20 minute.

Fracţiunea	$Ø_1$; mm		$Ø_2$; mm		$Ø_3$; mm		$Ø_4$; mm	
Specificaţii	Iniţial	Final	Iniţial	Final	Iniţial	Final	Iniţial	Final
Probă, g	51,39	50,91[a]	50,04	49,61[(a)]	50,29	49,93[(a)]	51,68	51,00[a]
FRACŢIUNEA UŞOARĂ (Probele A.3-10 / FU)								
Fracţiune, g	46,73[c]	46,56[b]	45,88[©]	45,70[b]	45,74[c]	45,31[b]	47,00[©]	46,31[b]
Pierderi, g	0,1975		0,1732		0,4279[(e)]		0,8526[(e)]	
Separat, %][(d)]	99,57		99,62		99,06[(e)]		98,18[(e)]	
Pierderi, [%] [(d)]	0,43		0,38		0,94[(e)]		1,82[(e)]	
Minerale identificate	Sticlă vulcanică, clinoptilolit, analcim, mordenit, *silice** *montmorillonit*		Sticlă vulcanică, clinoptilolit, analcim, mordenit, *silice**, *montmorillonit*		Sticlă vulcanică, clinoptilolit, analcim, mordenit, *silice**, *montmorillonit*		Sticlă vulcanică, clinoptilolit, analcim, mordenit, *silice**, *montmorillonit; calcit; feldspaţi*	
FRACŢIUNEA GREA (Probele A.3-10 / FG)								
Fracţiune, g	4,65[©]	4,37[(b)]	4,16[©]	3,90[(b)]	4,55[©]	4,61[(b)]	4,67[©]	4,77[(b)]
Pierderi, g	0,2797		0,2619		0,1802		0,3533	
Separat, [%][(a)]	93,98		93,70		96,04		92,44	
Pierderi, [%] [(d)]	6,02		6,30		3,96		7,56	
Minerale identificate	Feldspaţi[(f)], silice**, montmorillonit, calcit, muscovit, apatit, zircon, anhidrit, hornblendă		Feldspaţi[(f)], silice**, montmorillonit, calcit, muscovit, apatit, zircon, anhidrit, hornblendă		Feldspaţi[(f)], silice**, montmorillonit, calcit, muscovit, apatit, zircon, anhidrit, hornblendă, *sticlă vulcanică, clinoptilolit*		Feldspaţi[(f)], silice**, montmorillonit, calcit, muscovit, apatit, zircon, anhidrit, hornblendă, *sticlă vulcanică, analcim, clinoptilolit*	
TOTAL PIERDERI LA SEPARARE[(g)]								
Pierderi, g	0,4772		0,4351		0,3686		1,2059	
Pierderi, %	0,9285		0,8694		1,2089		2,3300	

[(a)] Suma fracţiunilor separate. [(b)]Determinări gravimetrice. [(c)]Calculate din rezultatele analizelor prin difracţie cu raze X şi spectroscopie de absorbţie în IR. [(d)][%, grav.] din fracţiunea minerală conţinută în proba iniţială. [(e)]Valori recalculate în baza rezultatelor obţinute la analiza prin difracţie cu raze X. [(f)]Feldspaţi: ortoclazii şi plagioclazii. [(g)]Valori raportate la cantitatea de tuf vulcanic luată în lucru. *Silicea: opal şi silice amorfă. **Silicea – include: cuarţ şi cristobalit. *Minerale care apar ca impurităţi în fracţiunile separate.* Minerale identificate – prin difracţie cu raze X. Analist: *D.Bulgariu.*

Tabelul III .3. Rezultatele experimentale obţinute la separarea mineralelor din fracţiunea uşoară a unui tuf vulcanic prin metoda cu lichide grele - probele: A.3-10/FU. Lichid greu: bromoform (G.s=2,4854 g.cm^{-3}, la 22°C). Timp de contact între faze: 20 minute.

Fracţiunea	$\varnothing_1$; mm		$\varnothing_2$; mm	
Specificaţii	Iniţial	Final[b]	Iniţial	Final[b]
STICLĂ VULCANICĂ				
[g] mineral[a]	32,2216	32,1351	31,3785	31,3120
[%,grav.] mineral	62,70	69,04	62,70	68,50
[%,grav.] separat[c]	99,73		99,76	
[g] pierderi	$8,6400 \cdot 10^{-2}$		$3,8851 \cdot 10^{-2}$	
[%,grav.] pierderi[c]	0,27		0,22	
CLINOPTILOLIT				
[g] mineral[a]	10,23808	10,3226	10,1091	10,0702
[%,grav.] mineral	20,20	22,28	20,20	22,03
[%,grav.] separat[c]	99,43		99,61	
[g] pierderi	$5,8160 \cdot 10^{-2}$		$3,8851 \cdot 10^{-2}$	
[%,grav.] pierderi[c]	0,57		0,39	
ANALCIM				
[g] mineral[a]	3,2118	3,1842	3,1278	3,1089
[%,grav.] mineral	6,25	6,84	6,25	6,80
[%,grav.] separat[c]	99,14		99,39	
[g] pierderi	$2,7552 \cdot 10^{-2}$		$1,8850 \cdot 10^{-2}$	
[%,grav.] pierderi[c]	0,86		0,61	
TOTAL ZEOLIŢI[d]				
[g] mineral[a]	14,5177	14,4064	14,1378	14,0800
[%,grav.] mineral	28,25	29,12	28,25	28,83
[%,grav.] separat[c]	99,23		99,59	
[%,grav.] pierderi[c]	0,77		0,41	

[a]Valori calculate din rezultatele analizelor prin difracţie cu raze X. [b]În fracţiunile minerale separate. [c][%,grav.] raportat la conţinutul de mineral din proba de tuf vulcanic luată în lucru. [d]Suma: clinoptilolit + analcim + heulandit + mordenit. Analist: *D.Bulgariu.*

Pentru compararea rezultatelor experimentale obţinute la separarea mineralelor din probele de tuf vulcanic, s-au preparat două etaloane cu granulaţiile: $\varnothing_1$=0,160÷0,100 mm şi $\varnothing_2$=0,100÷0,071 mm, cuprinzând în părţi egale: feldspat, cuarţ şi sticlă vulcanică riolitică (perlit). Acestea au fost supuse separării cu lichide grele în aceleaşi condiţii ca şi probele de tuf vulcanic. Mineralele folosite pentru prepararea etaloanelor, utilizate la separările cu lichide grele şi la separările magnetice, sunt prezentate în *tabelul III.1.*

În vederea stabilirii eficienţei metodei de separare, fiecare fracţiune minerală obţinută a fost supusă controlului analitic (difracţie cu raze X, analiză spectrală în IR etc.). Controlul analitic a fost efectuat fie pe fracţiunile ca atare, fie pe concentratele monominerale obţinute prin separare magnetică. În baza acestor date s-au recalculat cantităţile de minerale separate în cele două fracţiuni şi pierderile reale din fiecare fracţiune, respectiv din fiecare mineral în parte. Pentru evaluarea cantitativă a randamentului de separare s-au calculat următorii

parametri (*C.Liteanu et al, 1981; E.Jercan, 1983*): factorii de recuperare (*R*); factorii de separare (*S*) şi coeficienţii de îmbogăţire (Δ), atât pentru fracţiunile minerale separate, cât şi pentru mineralele componente din probele de tuf vulcanic.

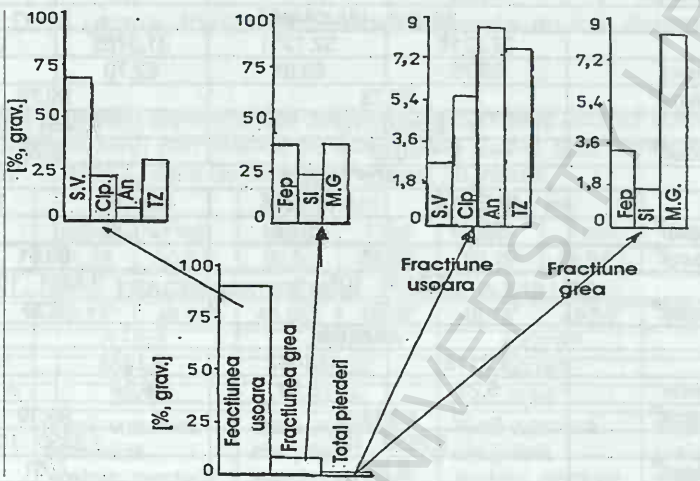


Figura III.2. Distribuţia mineralelor dintr-un tuf vulcanic zeolitic în fracţiunile separate cu lichide grele – proba A.3-10, fracţiunea granulometrică $\varnothing_1$. *Notaţii*: FU - fracţiunea uşoară; F.G - fracţiunea grea; TP - total pierderi la separare; SV - sticlă vulcanică; Clp - clinoptilolit; An - analcim; TZ - total zeoliţi; Fep - feldspaţi; Si - silice; MG - minerale grele.

III.2-2.3. Rezultate experimentale. Discuţii

O parte dintre rezultatele experimentale obţinute la separarea mineralelor din tufurile vulcanice prin metoda cu lichide grele sunt prezentate în *tabelele III.2;3;4* şi în *figura III.2*. Valorile parametrilor analitici, calculaţi din datele experimentale proprii, în baza cărora s-a apreciat randamentul de separare a mineralelor din tufurile vulcanice, sunt prezentaţi în *tabelele III.5;6*. Interpretarea analitică a valorilor parametrilor redaţi în aceste tabele s-a realizat ţinând cont de rezultatele obţinute la separarea mineralelor din probele etalon şi de rezultate obţinute la analiza prin difracţie cu raze X şi spectroscopie de absorbţie în IR.

Metoda de separare cu lichide grele, cel puţin în cazul tufurilor vulcanice, nu permite realizarea unui grad superior de izolare a componenţilor minerali, însă asigură o recuperare aproape cantitativă a unora dintre aceşti componenţi. Cu excepţia fracţiunilor $\varnothing_3$ şi $\varnothing_4$, factorii de recuperare şi pierderile pentru fracţiunile uşoare au valori acceptabile din punct de vedere analitic. Prin această metodă, în varianta aplicată de noi, fracţiunea uşoară a fost recuperată în proporţie de 94,50÷99,70 %, pierderile fiind cuprinse între 0,35÷0,45 %.

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

Factorii de concentrare ai mineralelor din fracţiunea uşoară au însă valori foarte mici, cuprinse între 1,80÷6,35 %. Pentru fracţiunile grele, factorii de recuperare şi pierderile au valori inacceptabile din punct de vedere analitic. S-a realizat o recuperare a fracţiunilor grele în proporţie de 93,50÷94,00 %, pierderile fiind cuprinse între 6,00÷6,30 %. Factorii de concentrare ai mineralelor din fracţiunile grele au însă valori relativ mari, cuprinse între 23-40 %.

Pentru fracţiunile granulometrice $\varnothing_3$ şi $\varnothing_4$ separările s-au realizat cu randamente ceva mai mici, comparativ cu fracţiunile granulometrice $\varnothing_1$ şi $\varnothing_2$. În aceste cazuri, fracţiunile uşoare nu au putut fi recuperate decât în proporţie de 98,15÷ 99,00 %, iar fracţiunile grele în proporţie de 92,50÷96,00 %. Pierderile înregistrate la separarea acestor două fracţiuni granulometrice au valori relativ mari; în cazul fracţiunilor uşoare: 0,90÷1,85 %, iar în cazul fracţiunilor grele: 3,95 ÷7,60 % (*D.Bulgariu, 2002*).

Tabelul III.4. Rezultatele experimentale obţinute la separarea mineralelor din fracţiunea grea a unui tuf vulcanic prin metoda cu lichide grele-probele: A.3-10/FG. Lichid greu: bromoform (G.s=2,4854 g.cm^{-3}, la 22°C). Timp de contact între faze: 20 minute.

Fracţiunea	$\varnothing_1$[mm]		$\varnothing_2$[mm]	
Specificaţii	Iniţial	Final[b]	Iniţial	Final[b]
FELDSPAŢI[d]				
[g] mineral[a]	1,6958	1,6388	1,6515	1,6156
[%, grav.] mineral	3,30	37,49	3,30	41,41
[%, grav.] separat[c]	96,63		97,82	
[g] pierderi	$5{,}6950 \cdot 10^{-2}$		$3{,}5901 \cdot 10^{-2}$	
[%, grav.] pierderi[c]	3,37		2,18	
SILICE[e]				
[g] mineral[a]	1,1048	1,0346	1,0759	1,0102
[%, grav.] mineral	2,15	23,66	2,15	25,89
[%, grav.] separat[c]	93,46		93,89	
[g] pierderi	$7{,}0205 \cdot 10^{-2}$		$6{,}5703 \cdot 10^{-2}$	
[%, grav.] pierderi[c]	6,54		6,11	
ALTE MINERALE[g]				
[g] mineral[a]	1,1048	1,0346	1,0759	1,0102
[%, grav.] mineral	2,22	38,83	2,22	32,69
[%, grav.] separat[c]	91,75		88,83	
[g] pierderi	$1{,}5255 \cdot 10^{-2}$		$1{,}6030 \cdot 10^{-2}$	
[%, grav.] pierderi[c]	8,25		11,17	

[a]Valori calculate din rezultatele analizelor prin difracţie cu raze X. [b]În fracţiunile minerale separate. [c]Raportat la conţinutul de mineral din proba de tuf vulcanic luată în lucru. [d]Suma: plagioclazi+ortoclazi. [e]Suma: cuarţ+cristobalit. Analist: *D.Bulgariu.*

În cazul fracţiunilor granulometrice $\varnothing_3$ şi $\varnothing_4$ se constată o accentuare a contaminărilor reciproce a celor două fracţiuni minerale, ceea ce reduce drastic

posibilitatea de recuperare cantitativă a componenţilor minerali. În cazul separărilor efectuate pe fracţiunea granulometrică $\varnothing_3$, analizele prin difracţie cu raze X şi spectroscopie de IR au indicat pentru fracţiunea uşoară o pierdere reală de 0,4279 g, din care 0,2395 g a „contaminat" fracţiunea grea, pierderea efectivă la separarea acestei fracţiunii fiind de 0,1884 g. În cazul fracţiunii grele, pierderea efectivă la separare a fost evaluată la 0,1802 g, deşi experimental s-a determinat o creştere cu 0,0593 g a masei acestei fracţiuni.

Pentru separările efectuate pe fracţiunea granulometrică $\varnothing_4$, analizele prin difracţie cu raze X şi spectroscopie de IR au indicat, pentru fracţiunea uşoară, o pierdere reală de 0,8526 g, din care 0,4463 g a „contaminat" fracţiunea grea. În cazul fracţiunii grele s-a estimat o pierdere reală de 0,3533 g, din care 0,1628 g a „contaminat" fracţiunea uşoară. În aceste condiţii, pierderile determinate experimental la separarea celor două fracţiuni au fost estimate la: 0,4063 g pentru fracţiunea uşoară şi 0,1905 g pentru fracţiunea grea. În calculul parametrilor analitici prezentaţi în *tabelele III.5;6* s-a ţinut cont de aspectele menţionate mai sus.

Tabelul III.5. Parametrii de eficienţă a metodei de separare cu lichide grele aplicată la fracţionarea unui tuf vulcanic zeolitic - proba A.3-10. Lichid greu: bromoform.

Parametrii	$\varnothing_1$; mm	$\varnothing_2$; mm	$\varnothing_3$; mm	$\varnothing_4$; mm
R_{fu}	0,9957	0,9952	0,9906*	0,9818*
R_{fg}	0,9398	0,9370	0,9604*	0,9244*
$S_{u/g}$	1,0594	1,0631	1,0314*	1,0620*

R_{fu} – factor de recuperare pentru fracţiunea uşoară. R_{fg} – factor de recuperare pentru fracţiunea grea. $S_{u/g}$ - factor de separare pentru fracţiunea uşoară. *Valori recalculate în baza rezultatelor analizelor cu raze X.

Principalele cauze care determină scăderea randamentului de separare în cazul fracţiunilor granulometrice mici: (1) heterogenitatea chimico-structurală a granulelor de rocă, (2) fenomenele de adsorbţie la suprafaţa granulelor, (3) fenomenele de flotaţie sau / şi aglutinare a granulelor de rocă. Intensitatea cu care se manifestă aceste fenomene pare a fi mai mare în cazul utilizării soluţiei Thoulét şi soluţiei Clerici şi ceva mai reduse în cazul utilizării bromoformului şi soluţiei Brauns. Pentru eliminarea inconvenientelor care apar în cazul fracţiunilor granulometrice mici, noi am propus două soluţii practice: (1) utilizarea pentru separare a unor soluţii mai diluate de lichide grele organice şi limitarea timpului de contact dintre faza minerală şi lichidul greu, (2) „purificarea" fracţiunilor minerale separate cu lichide grele prin metoda magnetică. Aplicarea acestor metode, deşi a condus la rezultate sensibil mai bune, nu a putut elimina integral efectele de contaminare a fracţiunilor minerale separate (*D.Bulgariu, 2002*).

Tabelul III.6. Parametrii de eficienţă a metodei de separare cu lichide grele aplicată la separarea mineralelor dintr-un tuf vulcanic zeolitic; lichid greu: bromoform.

Fracţiunea	$\varnothing_1$; mm		$\varnothing_2$; mm	
Parametrii	R	Δ[%,grav.]	R	Δ[%,grav.]
Probele A.3 – 10 / FU				
Sticlă vulcanică	0,9973	6,34	0,9978	5,80
Clinoptilolit	0,9943	2,08	0,9961	1,83
Analcim	0,9914	0,59	0,9939	0,55
Total zeoliţi	0,9923	2,70	0,9959	2,55
Probele A.3 – 10 / FG				
Feldspaţi	0,9663	34,19	0,9782	38,11
Silice	0,9364	21,51	0,9389	23,74
Alte minerale	0,9175	36,61	0,8883	30,47

R - factor de recuperare; $\Delta=[\%,grav.]_{final}-[\%,grav.]_{iniţial}$; $[\%,grav.]_{final}$ - mineral în fracţiunea separată; $[\%,grav.]_{iniţial}$–mineral în proba iniţială; $\varnothing_1$ şi $\varnothing_2$ -fracţiunile granulometrice.

Pentru a mări capacitatea de fracţionare şi eficienţa metodei de separare cu lichide grele, noi am procedat la aplicarea succesivă a 3÷5 etape de separare, utilizând soluţii diluate ale aceluiaşi lichid greu sau folosind în 2÷3 etape succesive lichide grele diferite. Puritatea fracţiunilor minerale separate de noi prin aplicarea acestui procedeu nu a depăşit 62,50 % (*D.Bulgariu, 2002*).

III.2-3. Separarea magnetică

III.2-3.1. Aparatura şi tehnica de lucru

Pentru separarea şi concentrarea magneticā a mineralelor din tufuri vulcanice s-a utilizat un separator izodinamic model „Frantz L.1". Din punct de vedere practic, partea mai dificilă a aplicării acestei metode de separare o reprezintă calibrarea separatorului şi alegerea parametrilor de lucru optimi: i[Amperi] - intensitatea curentului de alimentare a electromagnetului; θ[°] - panta transversală, φ[°] - panta longitudinală, Ø[mm] - granulaţia probei şi w_c [g/min.] - viteza de trecere a probei prin separator. Pentru calibrarea separatorului izodinamic Frantz s-a utilizat un amestec echimolar ce conţine: $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$; $NiSO_4.6H_2O$ şi $CuSO_4.5H_2O$. Curbele de calibrare obţinute experimental sunt prezentate în *figura A.3-1, anexa 3*.

Toate separările au fost efectuate la pantă longitudinală $\varphi = 15^o$ şi nu s-au făcut determinări la densităţi mari de curent. Pentru stabilirea parametrilor de lucru optimi am comparat rezultatele experimentale proprii cu o serie de date similare din literatura de specialitate (*J.McAndrew, 1957; B.H.Flinter, 1959; N. Anastasiu, 1974; N.Iorga, 1981; I. Crăiescu et al, 1982; M.B.McBride, 1986*).

Atât pentru interpretarea rezultatelor experimentale obţinute la separarea mineralelor din probele de tuf vulcanic, cât şi pentru stabilirea domeniilor de

separare a mineralelor, s-au preparat patru etaloane cu granulaţia de 0,100÷0,075 mm, formate din părţi egale de următoarele minerale (*tabelul III.1*): etalonul I: *granat + cuarţ + mice*; etalonul II: *cuarţ + turmalină + zircon*; etalonul III: *clinopiroxeni (augit)+ siderit + calcit*; etalonul IV: *feldspat (ortoclaz) + cuarţ + sticlă vulcanică riolitică*. Acestea au fost supuse separării magnetice în aceleaşi condiţii ca şi probele de tuf vulcanic.

Tabelul III.7. Rezultatele experimentale obţinute la fracţionarea unui tuf vulcanic (riodacitic) zeolitizat – proba A.3-10 (tuf vulcanic brut) prin metoda magnetică.

Minerale separate	Fracţiunea magnetică					Fracţiunea diamagnetică				
	$[\%]_f$	$[\%]_s$	$\Delta[\%]$	Δ_1	δ_2	$[\%]_f$	$[\%]_s$	$\Delta[\%]$	δ_1	δ_2
Sticlă vulcanică	98,01	96,30	35,31	3,70	2,4	1,25	-	-	-	-
Muscovit	0,26	98,00	0,09	2,00	2,0	-	-	-	-	-
Biotit	0,23	98,45	0,08	1,55	1,5	u	-	-	-	-
Hornblendă	0,24	97,70	0,09	2,30	2,0	u	-	-	-	-
Turmalină	0,16	98,80	0,06	1,20	1,2	-	-	-	-	-
Alte minerale*	1,10	-	-	-	-	u	-	-	-	-
Clinoptilolit	3,00	-	-	-	-	57,85	92,50	37,65	7,50	4,5
Analcim	-	-	-	-	-	19,10	98,70	12,85	1,30	-
Σ-1	3,75	-	-	-	-	82,74	93,45	53,49	6,55	2,8
Silice	u	-	-	-	-	6,58	98,95	4,43	1,05	1,0
Feldspaţi	u	-	-	-	-	9,93	97,25	6,63	2,75	2,7
Alte minerale**	u	-	-	-	-	1,75	-	-	-	-
Separat [%][(a)]	96,26					93,87				
Pierderi [%][(a)]	5,30					6,13				

Condiţii experimentale: $\varphi = 15^o$; $\theta = 5^o$; i =1,10 Amperi; T=29,50°C. Granulaţia probei: 0,160÷0,100 mm. Viteza de trecere prin separator: 7,72 $g.min^{-1}$. Cantitatea iniţială de probă = 318,5983 g. Aparat: separator izodimanic Frantz. *Notaţii*: $[\%]_f$-procente de masă în fracţiunea separată; $[\%]_s$-procente de masă separate din cantitatea iniţială; $\Delta[\%]$-coeficient de concentrare=([%,grav.]$_{\text{în proba iniţială}}$-([%,grav.]$_{\text{în fracţiunea separată}}$); $\delta_1[\%]$-pierderea totală de mineral la separare; $\delta_2[\%]$-pierderea reală de mineral la separare = $\delta_1[\%]$ – ([%] mineral separată în cealaltă fracţiune); Σ-1 = total zeoliţi, [%, grav.]; u - minerale prezente în fracţiunile separate în cantităţi < 0,5 [%, grav.]; Silice =cuarţ; opal; silice amorfă; Feldspaţi = plagioclazi + ortoclazi; [%, grav.][(a)] - raportat la cantitatea iniţială a fracţiunii separate. Alte minerale* - identificate (prin difracţie cu raze X şi spectroscopie de absorbţie în IR) în fracţiunea magnetică: (montmorillonit; zircon; clorit; limonit; goethit) ± (clinoptilolit; heulandit; silice; feldspaţi) - cca 1,10 [%,grav.]. Alte minerale** – identificate în fracţiunea diamagnetică: (calcit; apatit; anhidrit; zircon; montmorillonit) ± (sticlă vulcanică; hornblendă; biotit) - cca 1,75 [%, grav.]. Analist: *D.Bulgariu.*

Pentru separarea mineralelor magnetice din fracţiunile carbonatice şi argiloase ale tufurilor vulcanice s-a mai utilizat o instalaţie experimentală adaptată după *R.Freeman* (1986), *A.M.Perkins şi B.A.Maher* (1993) şi *A.M. Perkins* (1996). În principiu, instalaţia experimentală utilizată de noi constă dintr-

un tub din sticlă Jena, cu pereţii subţiri, diametrul interior de 0,5 mm, lungimea de 15 cm şi prevăzut la partea superioară cu o pâlnie pentru alimentare cu proba de lucru. Partea din mijloc a tubului, pe o distanţă de aproximativ 5 cm, este fixată în interiorul unei bobine electrice. La cca 5 cm de pâlnia de alimentare, tubul este îndoit uşor sub un unghi de 120° astfel încât să se asigure o curgere relativ lentă a probei prin câmpul magnetic. Prin intermediul unui potenţiometru se poate varia intensitatea curentului de alimentare a bobinei, astfel încât în interiorul tubului să se obţină un câmp magnetic omogen având valori bine determinate în intervalul 0÷6 Amperi / cm. Această instalaţie a fost utilizată de noi numai în cazul probelor cu granulaţie fină şi când s-a urmărit doar purificarea fracţiunilor carbonatice şi argiloase.

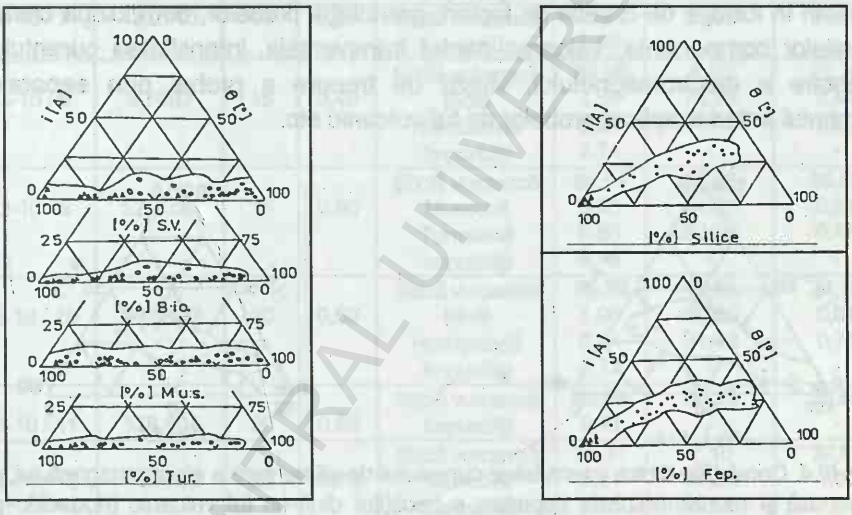


Figura III.3. Corelaţiile dintre intensitatea curentului de alimentare a electromagnetului, panta transversală şi randamentul de separare a mineralelor dintr-un tuf vulcanic zeolitizat (riodacitic - proba A.3-10) prin metoda magnetică. *Notaţii*: SV – sticlă vulcanică, Bio – biotit; Mus – muscovit, Tur – turmalină, silice = cuarţ + calcedonie + opal + silice amorfă, fep – feldspaţi (ortoclazi + plagioclazi), (▲) – randamente maxime de separare.

III.2-3.2. Determinări experimentale

După fixarea parametrilor de lucru optimi (panta transversală şi intensitatea curentului de alimentare a separatorului), probele de lucru au fost trecute prin separator de 3-6 ori, cu o viteză de 3,5÷10 $g.min^{-1}$. După separare, fracţiunile minerale colectate au fost determinate prin cântărire şi apoi supuse controlului analitic. În cazul probelor de tuf vulcanic brut s-a procedat la fracţionarea acestora în următoarele condiţii: $\varphi = 5°$; $\theta = 5°$ şi i = 1,10 Amperi (*tabelul III.7*). Ulterior, cunoscându-se valorile aproximative ale parametrilor optimi de lucru (din rezultatele

obţinute la separarea mineralelor din amestecurile etalon), s-a încercat separarea mineralelor atât din fracţiunea paramagnetică, cât şi din fracţiunea diamagnetică (*tabelele III.9;10; A.3-2;3 anexa 3*). În vederea stabilirii eficienţei metodei de separare, fiecare fracţiune minerală separată a fost supusă controlului analitic (analiză microscopică – lupa binoculară, analiză prin difracţie cu raze X şi analiză spectrală în IR).

Evaluarea cantitativă a randamentului de separare s-a realizat pe baza următorilor parametrii (*C.Liteanu et al.,1981; E.Jercan,1983*): factorii de recuperare (*R*), factorii de separare (*S*) şi coeficienţii de îmbogăţire (Δ), care au fost calculaţi atât pentru fracţiunile minerale separate, cât şi pentru anumite minerale din componenţa tufurilor vulcanice studiate: zeoliţi (clinoptilolit şi analcim), sticlă vulcanică, silice, feldspaţi etc. Experimental au fost urmărite şi variaţiile acestor parametri în funcţie de o serie de factori: granulaţia probelor, compoziţia chimică a mineralelor componente, valoarea pantei transversale, intensitatea curentului de alimentare a electromagnetului, viteza de trecere a probei prin separator şi tratamentul anterior aplicat probelor de tuf vulcanic etc.

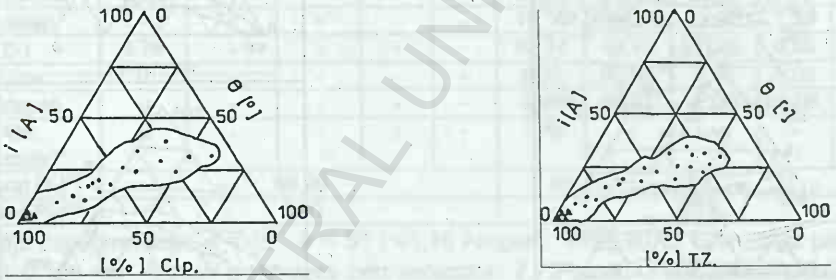


Figura III.4. Corelaţiile dintre intensitatea curentului de alimentare a electromagnetului, panta transversală şi randamentul de separare a zeoliţilor dintr-un tuf vulcanic (riodacitic–proba A.3-10) prin metoda magnetică. *Notaţii:* Clp. – clinptilolit, TZ – total zeoliţi, (▲) – randamente maxime de separare.

În unele cazuri, a fost necesară recalcularea valorilor susceptibilităţilor magnetice pentru unele minerale separate din tufurile vulcanice. Pentru aceasta s-au aplicat două metode: (1) metoda analitică - în acest scop s-au utilizat datele experimentale proprii şi relaţia (*A.M.Gaudin et al., 1943; V.V.Febinskii et al., 1976*):

$$\chi_m = 20 \cdot (\sin\theta / i^2) \cdot 10^{-6} \text{ [C.G.S]} \qquad \text{(III.1)}$$

în care: χ_m - susceptibilitate magnetică specifică, θ[°] - panta transversală, i[Amperi] - intensitatea curentului de alimentare a electromagnetului; (2) metoda grafică - în acest scop fiind utilizate diagramele de calibrare ale separatorului magnetic (*figura A.3-1, anexa 3*). Susceptibilităţile magnetice raportate (*tabelele A.3-2;3; anexa 3*) reprezintă media aritmetică a valorilor obţinute prin aplicarea celor două metode.

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul III.8. Rezultatele experimentale obţinute la separarea mineralelor dintr-un tuf vulcanic zeolitizat prin metoda magnetică - proba: A.3-10 / fracţiunea magnetică ($\varnothing_1$ = 0,160÷0,100 mm).

Nr. probă	Condiţii de lucru			Rezultate experimentale			
	M_f[g]	θ[°]	i[A]	Minerale	$[\%]_f$	$[\%]_s$	Δ[%]
A.3-10 / 2	167,1617	2,5	0,20	Sticlă vulcanică Biotit	99,78 0,18	83,50 66,30	37,08 0,003
A.3-10 / 3	16,3501	2,5	0,25	Sticlă vulcanică Turmalină Impurităţi	97,74 1,82 0,44	8,00 89,17 -	35,04 1,71 -
A.3-10 / 4	7,1739	5,0	0,25	Sticlă vulcanică Biotit Hornblendă Impurităţi	91,89 4,50 2,35 1,24	3,30 69,70 35,00 -	29,19 4,35 2,19 -
A.3-10 / 5	178,2305	5,0	0,30	Sticlă vulcanică Impurităţi	99,75 0,25	89,00 -	37,05 -
A.3-10 / 7	42,2716	10	0,50	Sticlă vulcanică Impurităţi	98,29 1,69	20,80 -	35,59 -
A.3-10 / 8	9,7692	15	0,40	Sticlă vulcanică Biotit Hornblendă Impurităţi	89,96 3,59 3,68 2,74	4,40 75,70 74,70 -	27,26 3,44 3,52 -
A.3-10 / 9	52,7028	15	0,60	Sticlă vulcanică Muscovit Turmalină Impurităţi	98,54 0,45 0,58 0,40	26,00 44,22 92,55 -	35,84 0,28 0,47 -
A.3-10 / 10	26,0900	20	0,50	Sticlă vulcanică Biotit Hornblendă Impurităţi	96,86 1,06 0,94 1,12	12,65 60,00 51,40 -	34,16 0,91 0,78 -
A.3-10 / 11	138,904	20	0,60	Sticlă vulcanică Impurităţi	99,58 0,41	69,25 -	36,88 -
A.3-10 / 12	14,8802	20	0,70	Sticlă vulcanică Muscovit Turmalină Impurităţi	95,31 1,21 1,95 1,50	7,10 33,65 87,00 -	32,61 1,04 1,84 -
A.3-10 / 13	2,9448	25	0,50	Sticlă vulcanică Biotit Muscovit Hornblendă Impurităţi	74,61 6,83 0,94 11,75 5,85	1,10 43,40 5,20 71,80 -	11,91 6,68 0,77 11,59 -
A.3-10 / 15	10,9611	25	0,80	Sticlă vulcanică Muscovit Turmalină Impurităţi	92,94 3,49 0,67 2,90	5,10 71,34 22,00 -	30,24 3,32 0,56 -

Notaţii: θ[°] – panta transversală, i[A] – intensitatea curentului de alimentare a electromagnetului, φ = 15[°] – panta longitudinală, w_c = 6,5÷7,15 g.min.$^{-1}$ – viteza de trecere a probei prin separator, M_f[g] – greutatea fracţiunii separate, $[\%]_f$ – procente de masă în fracţiunea separată, $[\%]_s$ – procente de masă separate din cantitatea iniţială de mineral, Δ[%,grav.] – coeficient de îmbogăţire = ([%,grav.] în fracţiunea separată) - ([%,grav.] în proba iniţială de tuf vulcanic). Granulaţia probei: 0,160÷0,100 mm. Temperatura de lucru: 27÷34°C. Analist: *D.Bulgariu*.

Tabelul III.9. Rezultatele experimentale obţinute la separarea mineralelor dintr-un tuf vulcanic zeolitizat prin metoda magnetică - proba: A.3-10 / fracţiunea diamagnetică ($\varnothing_1$ = 0,160-0,100 [mm]).

Nr. probă	Condiţii de lucru			Rezultate experimentale			
	M_f[g]	θ[°]	i[A]	Minerale identificate	$[\%]_f$	$[\%]_s$	Δ[%]
A.3-10 / 22	5,3220	1,0	0,80	Silice	6,11	0,95	3,96
				Feldspaţi	13,33	1,35	10,03
				Σ(Zeoliţi)	63,41	0,75	35,16
				Clinoptilolit	30,23	0,50	10,03
				Impurităţi	17,15	-	-
A.3-10 / 23	6,6588	1,0	1,0	Silice	4,62	1,50	2,47
				Feldspaţi	7,10	1,50	3,80
				Σ(Zeoliţi)	81,09	2,00	52,84
				Clinoptilolit	47,83	1,65	27,63
				Impurităţi	7,17	-	-
A.3-10 / 26	6,0864	1,0	1,10	Silice	9,67	8,60	7,52
				Feldspaţi	5,69	3,30	2,39
				Σ(Zeoliţi)	73,93	5,00	45,68
				Clinoptilolit	38,06	3,60	17,86
				Analcim	10,68	1,00	4,43
				Impurităţi	10,67	-	-
A.3-10 / 27	88,6028	1,0	1,20	Silice	6,04	78,25	3,89
				Feldspaţi	10,06	84,80	6,76
				Σ(Zeoliţi)	81,82	80,55	53,57
				Clinoptilolit	59,92	82,50	39,72
				Analcim	21,67	96,45	15,42
				Impurităţi	2,06	-	-
A.3-10 / 29	3,5433	1,5	1,10	Silice	14,59	7,55	12,44
				Feldspaţi	4,45	1,50	1,15
				Σ(Zeoliţi)	57,15	2,25	28,90
				Clinoptilolit	32,69	1,80	12,49
				Impurităţi	23,80	-	-
A.3-10 / 30	98,6885	1,5	1,20	Silice	6,13	88,45	3,98
				Feldspaţi	9,75	91,60	6,45
				Σ(Zeoliţi)	82,76	90,75	54,51
				Clinoptilolit	58,29	89,40	38,09
				Analcim	19,87	98,50	13,62
				Impurităţi	1,33	-	-
A.3-10 / 33	103,9150	2,0	1,20	Silice	6,16	93,50	4,01
				Feldspaţi	9,68	95,75	6,38
				Σ(Zeoliţi)	81,41	94,00	53,16
				Clinoptilolit	57,65	93,10	37,45
				Analcim	18,87	98,50	12,62
				Impurităţi	2,73	-	-
A.3-10 / 35	106,9806	2,5	1,20	Silice	6,25	97,70	4,10
				Feldspaţi	9,64	98,15	6,34
				Σ(Zeoliţi)	81,35	96,70	53,10
				Clinoptilolit	56,27	93,55	36,07
				Analcim	18,38	98,80	12,13
				Impurităţi	2,74	-	-

Analist: *D.Bulgariu.*

BCUIAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ

III.2-3.3. Rezultate experimentale. Discuţii

În general, rezultatele experimentale obţinute la separarea magnetică a mineralelor din tufurile vulcanice indică valori ale gradului de concentrare acceptabile din punct de vedere analitic, însă fracţiunile minerale obţinute au puritǎţi relativ mici. Chiar şi după mai multe treceri succesive prin separator, puritatea fracţiunilor minerale separate nu se îmbunătăţeşte semnificativ. Comparativ cu metoda de separare cu lichide grele, separările magnetice presupun grade de recuperare a mineralelor mai mici şi pierderi la separare mai mari (*tabelul III.7;8;9; tabelele A.3-2;3, anexa 3)*, însă coeficienţii de concentrare şi puritatea fracţiunilor separate sunt net superioare (*tabelul III.10*).

În varianta aplicată de noi, metoda magnetică nu permite obţinerea directă a unor fracţiuni monominerale. Gradul de recuperare mediu al fracţiunii paramagnetice este de 96,26 %, iar al fracţiunii diamagnetice este de 93,87 %. Pierderile cele mai mari se înregistrează în cazul fracţiunii paramagnetice. În cazul separării magnetice, spre deosebire de separarea cu lichide grele, gradul de contaminare reciprocă a fracţiunilor minerale separate este mai redus (*tabelele A.3-2;3, anexa 3*).

Interpretarea rezultatelor experimentale a permis estimarea domeniilor de separare a diferitelor minerale din tufurile vulcanice zeolitice (*figurile III.3;4;8*) şi a valorilor parametrilor optimi de lucru (*figurile III.5;6;7*). Suprapunerile care există între domeniile de separare pot explica într-o anumită măsură separările „anormale" observate în cazul zeoliţilor, sticlei vulcanice, silicei şi feldspaţilor.

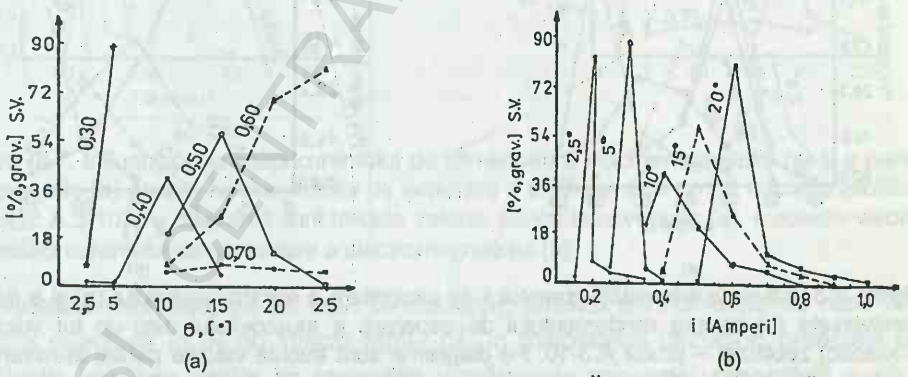


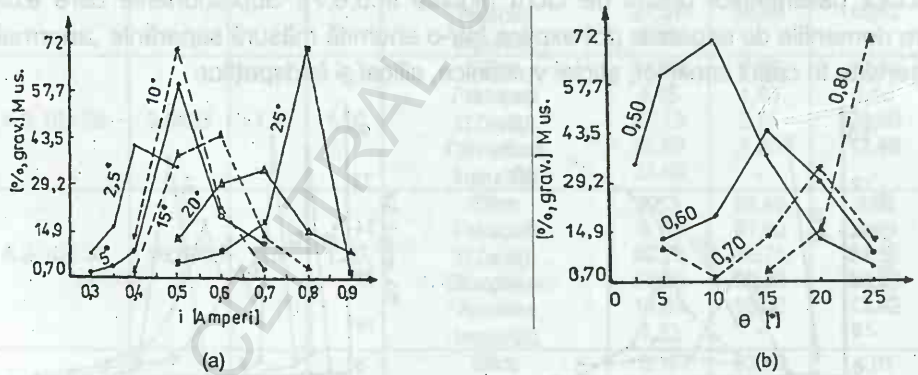
Figura III.5. Influenţa pantei transversale (a) şi a intensităţii curentului de alimentare a electromagnetului (b) asupra randamentului de separare a sticlei vulcanice (riodacitică) dintr-un tuf vulcanic zeolitizat – proba A.3-10. Pe diagramă sunt trecute valorile pantei transversale (a), respectiv ale intensităţii curentului de alimentare a electromagnetului (b).

Zeoliţii, silicea şi feldspaţii au (de obicei) proprietăţi diamagnetice, însă calculul susceptibilităţilor magnetice au indicat faptul că anumite fracţiuni din aceste minerale manifestă proprietăţi slab paramagnetice. Astfel, aproximativ 7÷12 % din

clinoptilolit separă ca fracţiune slab paramagnetică: χ = (0,2884÷0,4308).10^{-6} [C.G.S]. În cazul analcimului, fracţiunea slab paramagnetică, cu χ = (0,2884÷0,3185).10^{-6} [C.G.S], constituie cca 1,5÷3,5 %.

Gradul de separare a zeoliţilor realizat prin metoda magnetică, la o singură trecere a probei prin separator, este ceva mai mic decât cel realizat prin metoda cu lichide grele. Însă, după 3÷5 treceri ale fracţiunii diamagnetice prin separator, în condiţii optime de lucru, s-au obţinut fracţiuni minerale cu un conţinut de zeoliţi cuprins între 81,35÷82,76 %. În aceste condiţii s-a realizat un grad de separare a zeoliţilor de 80,55÷96,70 % şi un coeficient de concentrare de 53,10÷54,51 %. Se remarcă faptul că parametrii analitici corespunzători separării analcimului au valori ceva mai ridicate decât valorile parametrilor analitici corespunzători clinoptilolitului. Observaţia este concordantă cu chimismul acestor minerale (*D.Bulgariu, 2002*).

Comparativ cu metoda de separare cu lichide grele, eficienţa separării magnetice poate fi influenţată de un număr mai mare de factori, efectele acestora fiind sesizate prin modificarea sensibilă a parametrilor analitici (*figurile III.5-8*). În afara parametrilor de lucru, ale căror efecte pot fi controlate experimental într-o măsură satisfăcătoare, randamentul separărilor magnetice este influenţat şi de o serie de factori care ţin de structura şi compoziţia chimico-mineralogică a probelor studiate şi ale căror efecte sunt mai greu de prevăzut şi de controlat experimental.



(a) (b)

Figura III.6. Influenţa intensităţii curentului de alimentare a electromagnetului (a) şi a pantei transversale (b) asupra randamentului de separare a muscovitului dintr-un tuf vulcanic (riodacitic) zeolitizat – proba A.3-10. Pe diagrame sunt trecute valorile pantei transversale (a), respectiv ale intensităţii curentului de alimentare a electromagnetului (b).

Dintre factorii intrinseci, care pot influenţa randamentele de separare şi ale căror efecte se regăsesc în mod constant în valorile parametrilor analitici, noi am luat în considerare: (**1**) structura şi compoziţia chimico-mineralogică, (**2**) fenomenele de schimb ionic şi adsorbţie, (**3**) dimensiunile şi modul de asociere a granulelor. Influenţele acestor factori asupra randamentelor de separare, deşi sunt intuitive şi

uşor descriptibile calitativ, nu pot fi deocamdată discutate în termeni riguroşi cantitativi (*V.V.Febinskii et al., 1976; M.B.McBride, 1986; D.Bulgariu, 2002*).

În timpul separării fracţiunilor granulometrice mici (∅ < 0,071 mm), apar frecvent fenomene de magnetizare secundară, care conduc invariant la apariţia efectelor de floculare magnetică. Efectul global al acestora se manifestă prin diminuarea drastică a eficienţei separării şi reducerea posibilităţii de a stabili cu precizie parametrii optimi de lucru. Fenomenele de magnetizare secundară au fost sesizate şi cazul probelor cu ∅>0,071 mm, la intensităţi relativ mari ale curentului de alimentare (i>1,1 Amperi). În aceste cazuri, influenţele asupra randamentelor de separare sunt practic nesemnificative.

Heterogenitatea structurii şi compoziţiei chimico-mineralogică a granulelor constituie unul dintre factorii care pot modifica semnificativ eficienţa separărilor magnetice. În general, influenţa acestui factor se reflectă în: (1) lărgirea intervalelor de separare a mineralelor, (2) reducerea gradului de recuperare, (3) reducerea purităţii fracţiunilor separate, (4) reducerea preciziei de estimare a parametrilor optimi de lucru.

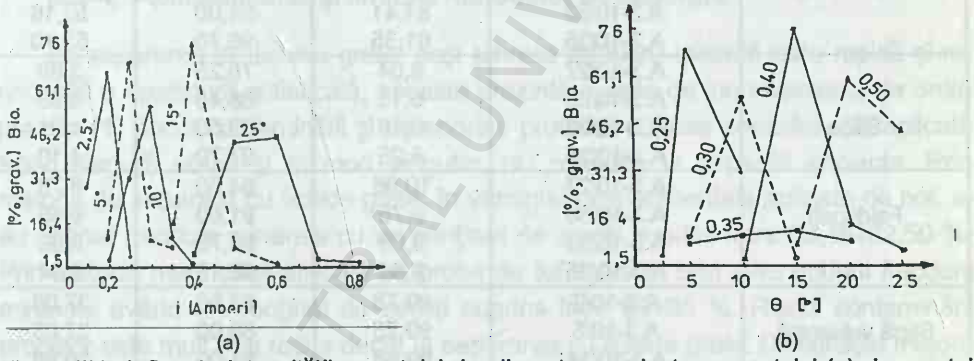


Figura III.7. Influenţa intensităţii curentului de alimentare a electromagnetului (a) şi a pantei transversale (b) asupra randamentului de separare a biotitului dintr-un tuf vulcanic zeolitizat – proba: A.3-10. Pe diagramă sunt trecute valorile pantei transversale (a), respectiv valorile intensităţii curentului de alimentare a electromagnetului (b).

Analiza microscopică (la lupa binoculară), analiza prin difracţie cu raze X şi analiza spectrală în IR au indicat faptul că, în majoritatea cazurilor, granulele din fracţiunile zeolitice conţin ca impurităţi următoarele minerale: clinoptilolit + sticlă vulcanică ± montmorillonit ± calcit ± feldspaţi ± cuarţ autigen (sau cristobalit). Această observaţie este concordantă cu rezultatele studiilor efectuate pe fracţiunile de sticlă vulcanică (impurităţi: clinoptilolit + feldspaţi ± montmorillonit ± cuarţ autigen), fracţiunile de feldspaţi (impurităţi: sticlă vulcanică ± montmorillonit ± caolinit) şi pe fracţiunile de silice (impurităţi: sticlă vulcanică ± montmorillonit) separate din probele de tuf vulcanic.

Heterogenitatea compoziţiei geochimice, mai ales sub aspectul conţinutului de elemente minore, contribuie în opinia noastră la comportarea anormală a mineralelor în câmp magnetic. În acest caz, conţinutul de elemente cu proprietăţi paramagnetice şi / sau feromagnetice trebuie corelat cu tipul de coordinare al acestora în fiecare mineral (*V.V.Febinskii et al.,1976; M.B.McBride,1986*).

Tabelul III.10. Parametrii de eficienţă a metodei magnetice de separare aplicată la fracţionarea unui tuf vulcanic zeolitic – proba: A.3-10.

Minerale	Proba	$[\%]_f$	$[\%]_s$	Δ [%]
Clinoptilolit	A.3-10/27	59,92	82,50	39,72
	A.3-10/30	58,29	89,40	38,09
	A.3-10/33	57,65	93,10	37,45
	A.3-10/35	56,27	93,55	36,07
Analcim	A.3-10/27	21,67	96,45	15,42
	A.3-10/30	19,87	98,50	13,62
	A.3-10/33	18,87	98,50	12,62
	A.3-10/35	18,38	98,80	12,13
Total zeoliţi	A.3-10/27	81,82	80,55	53,57
	A.3-10/30	82,76	90,75	54,51
	A.3-10/33	81,41	94,00	53,16
	A.3-10/35	81,35	96,70	53,10
Silice	A.3-10/27	6,04	78,25	3,89
	A.3-10/30	6,13	88,45	3,98
	A.3-10/33	6,16	93,50	4,01
	A.3-10/35	6,25	97,70	4,10
Feldspaţi	A.3-10/27	10,06	84,80	6,76
	A.3-10/30	9,75	91,60	6,45
	A.3-10/33	9,68	95,75	6,38
	A.3-10/35	9,64	98,15	6,34
Sticlă vulcanică	A.3-10/2	99,78	83,50	37,08
	A.3-10/5	99,75	89,00	37,05
	A.3-10/14	99,68	81,00	36,98
Biotit	A.3-10/4	4,50	69,70	4,35
	A.3-10/8	3,59	75,70	3,44
Muscovit	A.3-10/15	3,49	71,34	3,32
Turmalină	A.3-10/9	0,58	92,55	0,47

Notatii şi alte detalii - *tabelele A.3-2;3* (anexa 3) şi *tabelul III.7.*

Procesele de schimb ionic şi de adsorbţie, mai ales în cazul zeoliţilor, pot determina fixarea în interiorul structurii sau la suprafaţa granulelor de mineral a cationilor cu proprietăţi para- sau feromagnetice, contribuind în acest mod la modificarea comportamentului magnetic al granulelor de mineral. Această proprietate a fost valorificată de noi la separarea zeoliţilor din concentratele obţinute prin separare cu lichide grele şi / sau separare magnetică. Practic, cunoscându-se selectivitatea schimbului ionic al zeoliţilor (coprezenţi într-o probă de tuf vulcanic)

faţă de anumiţi cationi cu proprietăţi paramagnetice (Fe^{3+}; Mn^{2+}; Co^{2+}; Cu^{2+}; Ni^{2+} etc.), s-a procedat la saturarea capacităţii de schimb ionic a unuia dintre zeoliţi, urmată de separarea magnetică a zeoliţilor modificaţi (*D.Bulgariu, 2001*). Deşi această metodă s-a dovedit a fi extrem de eficientă, gradul ridicat de contaminare şi alterare a probelor monozeolitice obţinute îi limitează foarte mult aplicabilitatea.

Observaţiile discutate anterior au fost utilizate de noi la:

(1) Recalcularea pierderilor de minerale la separarea magnetică, deoarece o parte dintre mineralele fracţiunii diamagnetice se regăsesc în fracţiunea paramagnetică şi invers. În consecinţă, pentru aprecierile analitice asupra metodei noi am estimat atât pierderea aparentă, cât şi pierderea efectivă de minerale la separare.

(2) Estimarea corectă a purităţii probelor monominerale – ulterior, acestea au fost utilizate în studiile privind dinamica sistemelor mineral / soluţie.

(3) Validarea rezultatelor analizelor chimice şi mineralogice şi interpretarea geochimiei procesului de zeolitizare.

III.2-4. Aplicabilitatea şi limitele metodelor de separare

La separarea cu lichide grele, deşi tehnica de lucru utilizată este rapidă şi nu necesită o aparatură sofisticată, aceasta prezintă o serie de inconveniente de ordin practic: (1) riscul contaminării şi deteriorării probelor supuse separării, (2) aplicată într-o singură etapă şi în mod singular, nu conduce la separări eficiente. Prin metoda de separare cu lichide grele, în variantele experimentale aplicate de noi, s-au obţinut fracţiuni minerale cu un conţinut de zeoliţi cuprins între 53,46÷62,50 %. Prin metoda magnetică aplicată pe probe de tuf vulcanic brut s-au obţinut fracţiuni minerale având un conţinut de zeoliţi cuprins între 83÷95 %. Riscul contaminării probelor este mult mai redus decât la separarea cu lichide grele. Dificultăţile majore care apar la aplicarea acestei metode constau în calibrarea adecvată a separatorului izodinamic şi stabilirea condiţiilor optime de lucru.

Atât rezultatele experimentale proprii, cât şi cele existente în literatura de specialitate indică faptul că utilizarea singulară a metodelor de separare a mineralelor nu conduce la rezultate satisfăcătoare din punct de vedere analitic. Strategia experimentală aplicată de noi la separarea şi concentrarea mineralelor din tufurile vulcanice (*figura III.1*) a permis obţinerea unor fracţiuni minerale cu puritate acceptabilă din punct de vedere analitic. Procedeul experimental aplicat a presupus următoarele etape: (1) prin separare magnetică, probele de tuf vulcanic brut au fost fracţionate în două părţi, una paramagnetic şi una diamagnetică; (2) prin separare magnetică, la parametrii de lucru bine determinaţi, din cele două fracţiuni s-au obţinut concentrate minerale cu gradul de puritate maxim posibil; (3) concentratele minerale obţinute în etapa a doua au fost purificate prin separare cu lichide grele

(sau alte metode de separare); (4) fracţiunile monominerale cu puritate inacceptabilă analitic au fost supuse altor metode de separare – flotaţie, extracţie cu solvenţi (*A.Silber et al.,1994; K.D.Mondale et al., 1995; A.Walcarius et al., 2001*).

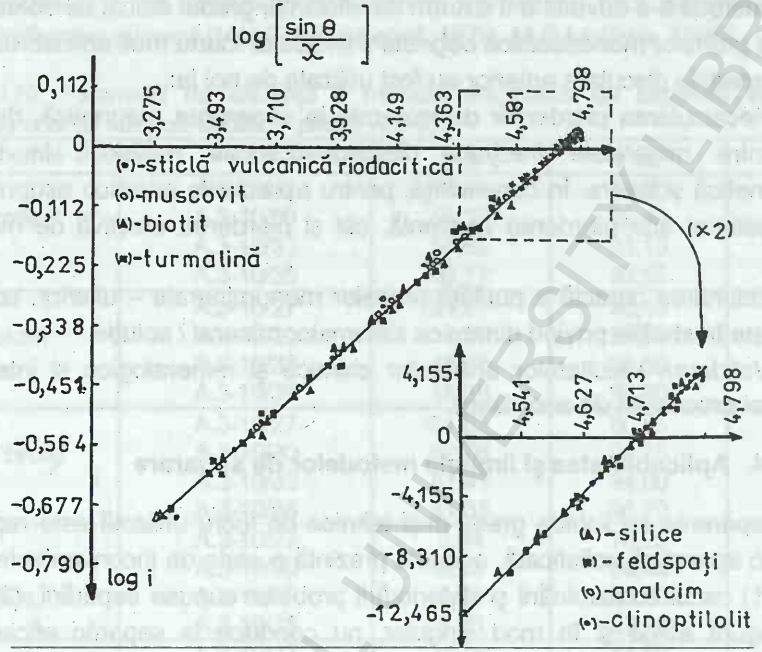


Figura III.8. Domeniile de separare în câmp magnetic izodinamic a mineralelor dintr-un tuf vulcanic zeolitic (riodacitic, proba A.3-10). Pe diagramă sunt reprezentate numai valorile optime ale parametrilor de lucru, corespunzătoare unor randamente maxime de separare (*D. Bulgariu, 2002*).

Deşi rezultatele experimentale obţinute la separarea şi concentrarea mineralelor din tufurile vulcanice sunt susceptibile la diverse interpretări şi critici, acestea au totuşi suficientă relevanţă analitică. Chiar dacă probele monominerale obţinute nu au avut puritatea 100 %, faptul că pentru fiecare probă în parte se cunoaşte cu exactitate cantitatea şi natura impurităţilor prezente a permis efectuarea corecţiilor necesare asupra rezultatelor experimentale. În acest mod, precizia determinărilor experimentale şi acurateţea interpretărilor efectuate nu au fost afectate într-o măsură semnificativă de erorile inevitabile, care apar în timpul separării şi concentrării mineralelor. Prin controlul analitic riguros, efectuat sistematic asupra probelor de rocă şi monominerale în fiecare etapă a studiului, s-a reuşit atât limitarea propagării erorilor experimentale, cât şi eliminarea eficientă a rezultatelor nesigure.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.3. ANALIZA CHIMICĂ

III.3-1. Metodologia generală de lucru

Analizele chimice au fost efectuate după metodologia obişnuită pentru rocile silicatice, în limitele de precizie impuse de aparatura şi metodele utilizate (*E.V. Alexeevski et al., 1955; H.Bastron et al., 1960; I.P.Alimarin şi B.I.Fried, 1962; L. Shapiro şi W.W.Brannock, 1962; A.Demetrescu et al.., 1966; L.Shapiro, 1975; D. Macarovici, 1979; P.Jeffery, 1983; A.Klute şi R.C.Dinauer., 1986; D.L.Sparks şi J.M.Bartels.,1996).* Pentru determinările analitice au fost utilizate următoarele metode de bază (*tabelele A.4-1/6, anexa 4*): (**1**) metode chimice: gravimetrice şi volumetrice (*I.P.Alimarin şi B.I.Fried, 1962; A.Demetrescu et al., 1966; C.Liteanu, 1969; Gr.Popa şi V.Croitoru, 1971; D.Macarovici, 1979; P.Jeffery, 1983; D.L. Sparks şi J.M. Bartels, 1996*); (**2**) spectroscopie de emisie atomică (*H.Bastron et al., 1960; L.H.Ahrens şi S.R.Taylor, 1961; M.Slavin, 1971; T.Török şi K.Zimmer, 1972; O.A.Kulskaia şi S.A.Kozak, 1972; N.Iorga, 1981; J.A.Dean, 1995; A.T. Crompton, 1996);* (**3**) spectroscopie de absorbţie atomică şi flamfotometrie (*A. Demetrescu et al., 1966; N.Iorga, 1981; A.T.Crompton, 1996; D.L.Sparks şi J.M. Bartels, 1996);* (**4**) spectrofotometrie în UV-VIS *(A.Demetrescu et., 1966; L. Kekedy, 1969; P.Jeffery, 1983; G.D.Christian, 1994; A.T.Crompton, 1996; J.A. Dean, 1995; J.M.Hollas, 1999)*; (**5**) metode electrochimice (pH-metrice şi potenţiometrice) (*L.Kekedy, 1969; C.Luca, 1972; 1983; E.Pungor, 1995; A.T. Crompton, 1996; A.J.Bard şi I.Rubinstein, 1996; A.J.Bard şi L.R.Faulkner, 2001*).

La efectuarea analizelor chimice, în majoritatea cazurilor, s-a lucrat după metodele şi procedeele descrise în literatura de specialitate la care autorul nu a adus modificări semnificative. În acest subcapitol vom lua în discuţie numai câteva aspecte referitoare la metodele de determinare a silicei care au fost utilizate de noi la monitorizarea dinamicii rocă (mineral) / soluţie. Analizele chimice au urmărit atât determinarea conţinutului total, cât şi determinarea formelor de speciaţie ale elementelor. În funcţie de natura probelor supuse analizelor şi de scopul urmărit, analizele chimice au fost efectuate după strategiile experimentale prezentate în *figurile III.9; 10; 11*.

Tehnicile analitice utilizate în strategiile experimentale curente au fost dezvoltate în vederea determinării concentraţiei totale a componenţilor din fazele solide. Însă, pentru elucidarea mecanismelor proceselor fizico-chimice care se desfăşoară în sistemele geochimice, informaţiile referitoare la fenomenele de speciaţie sunt de o importanţă vitală (*W.J.Weber Jr., 2001*; *R.M.Town şi M. Filella, 2002*). Un procedeu analitic ideal pentru dozarea individuală a speciilor chimice trebuie să fie sensibil, selectiv şi să ofere informaţii clare despre specia

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
GEOLOGIE-GEOGRAFIE

chimică a elementului din care provine. De asemenea, este necesar ca procedeul analitic să nu fie distructiv şi să presupună manipulări minime ale probei investigate. Din păcate, majoritatea tehnicilor analitice utilizate în prezent nu pot face distincţie între speciile chimice individuale prezente într-o soluţie la echilibru. Tehnicile de mare eficacitate pentru analiza chimică generală (spectroscopia de absorbţie sau emisie atomică) permit determinarea cantităţii totale a unui element dat din probă şi, în mod necesar, acestea trebuie să fie combinate cu metode cromatografice sau cu alte metode de separare care să permită decelarea speciilor individuale. În numeroase lucrări, pentru studiul speciaţiei au fost utilizate diferite tehnici spectroscopice, însă selectivitatea şi sensibilitatea acestora limitează drastic aplicabilitatea lor în analiza proceselor care se desfăşoară în mod efectiv în mediile naturale.

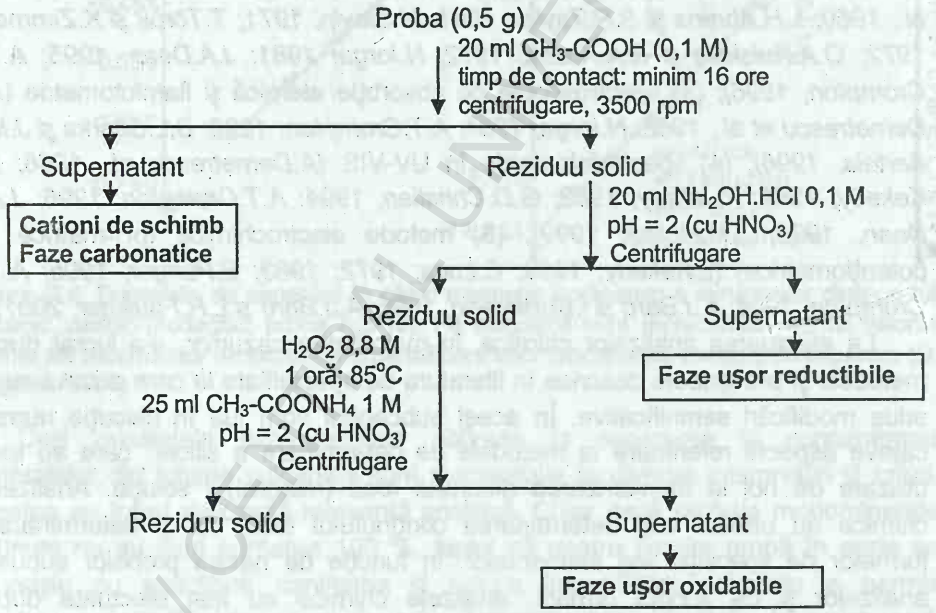


Figura III.9. Procedeul de extracţie secvenţială în 3 etape (Standards, Measurements and Testing Programe, SMT – BCR.UE). Etapa 1 – cationi de schimb şi faze carbonatice. Etapa 2 – faze uşor reductibile. Etapa 3 – faze uşor oxidabile (după *Z.Mester et al., 1998, cu modificări*)

Cea mai mare parte a datelor referitoare la speciaţia chimică existente în literatura de specialitate sunt obţinute prin aplicarea anumitor procedee de modelare teoretică (*H.B.Xue şi L.Sigg, 1998; R.H.Byrne, 2002*). Aplicaţii ale modelării experimentale, vizând în mod expres procesele de speciaţie chimică,

apar mai rar în literatura geochimică, iar datele referitoare la metodologiile de lucru, strategiile experimentale şi aparatura experimentală nu sunt încă sistematizate şi generalizate într-un sistem coerent din punct de vedere analitic.

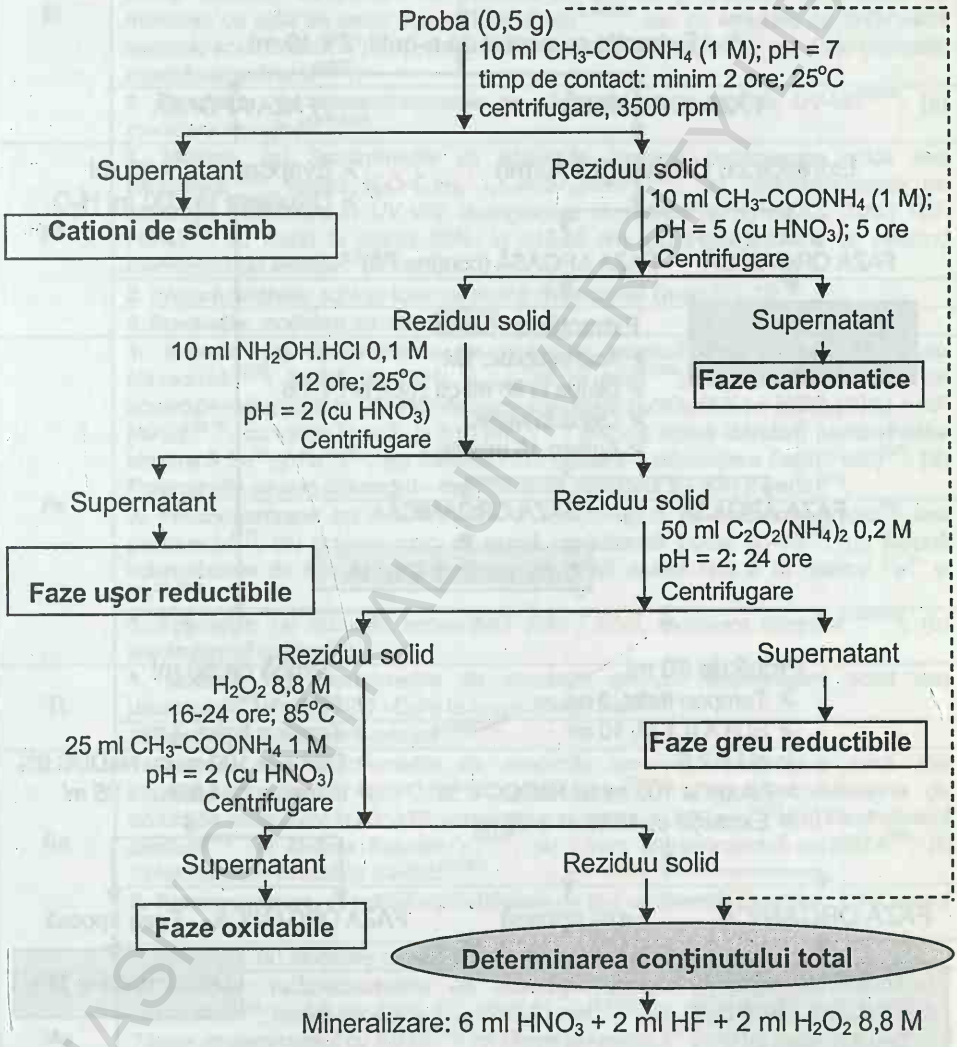


Figura III.10. Procedeul de extracţie secvenţială în 5 etape (procedeul Föstner modificat). Etapa 1 – cationi de schimb. Etapa 2 – faze carbonatice. Etapa 3 – faze uşor reductibile. Etapa 4 – faze greu reductibile. Etapa 5 – faze oxidabile (după *Z.Mester et al., 1998; E.Campos et al., 1998; A.Smeda şi W.Zyrnick, 2002 – cu modificări*).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

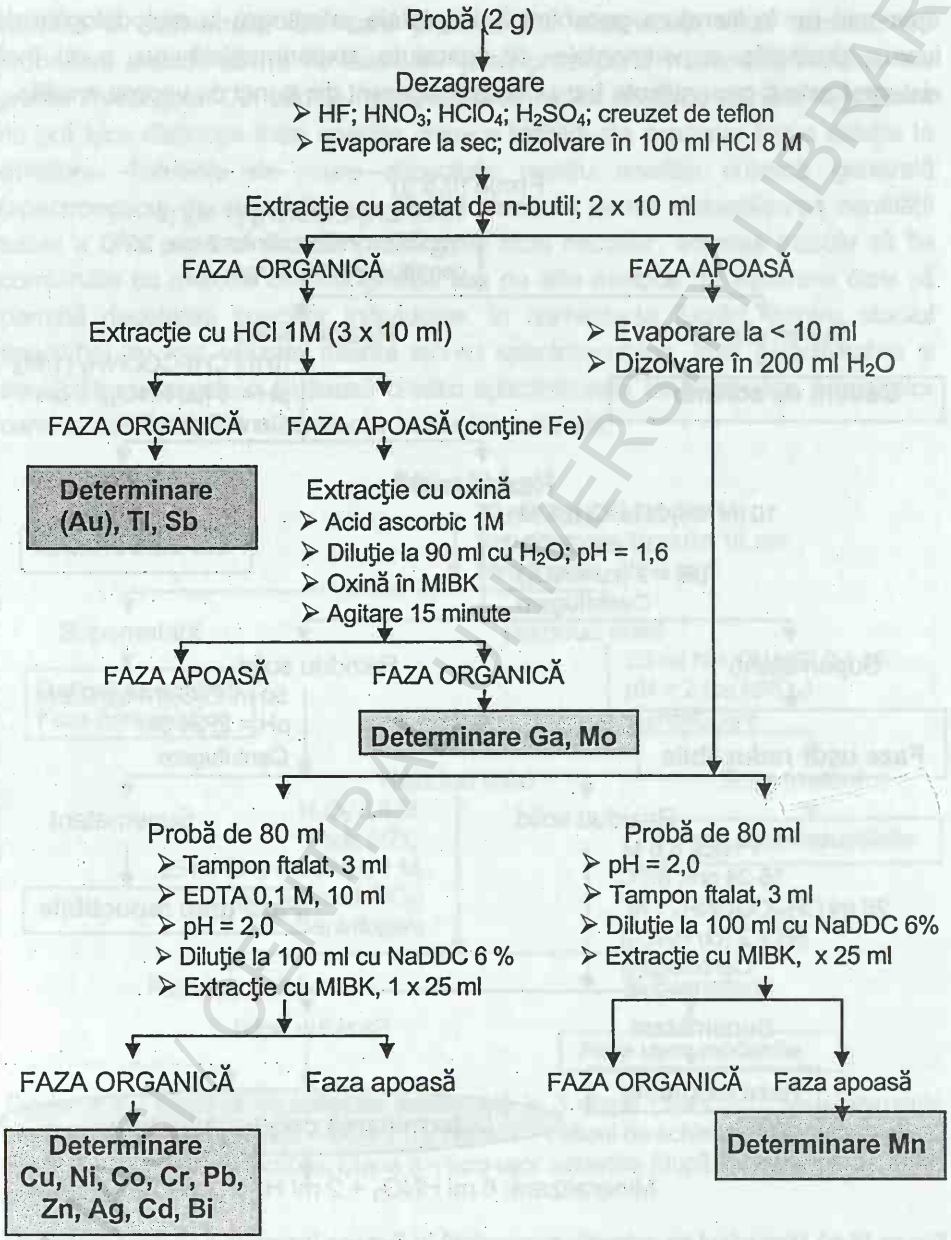


Figura III.11. Strategia de lucru aplicată la analiza chimică a tufurilor vulcanice zeolitice. MIBK – metil-izobutil cetonă. DDC – dietilditiocarbamat. EDTA – sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic (după *P.Hannaker şi T.C.Hughes, 1977 – cu modificări*).

*Tabelul III.11.*Principalele metode analitice utilizate la determinarea compoziţiei chimice.

Element	Metode analitice
Si	**1. Metode**: (a) *Gravimetric*: dezagregare cu Na_2CO_3; insolubilizare cu HCl[1;2;3]; (b) *Spectrometrie de absorbţie atomică* (pentru silicea solubilă): flacără N_2O-C_2H_2, λ_{max} = 251,61 nm [3;4;28;56]; (c) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS* (pentru silicea solubilă): complexare cu molibdat de amoniu şi reducere la albastrul de molibden cu sulfit de sodiu; λ_{max}=710-810 nm[3;4;5;56] sau cu amestec de Sn(IV)-acid ascorbic-acid oxalic[30;31]; (d) *Voltametrie cu puls diferenţial*[42]; (e) *Potenţiometrie directă sau indirectă*[56;57].
	2. Speciaţia: (a) *spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*[5;56]; (b) *modelare teoretică*[20;58;59].
Al	**1. Metode**: (a) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare acidă sau ultrasonică[2;55]; flacără N_2O-C_2H_2, λ_{max}=237,34nm[2;4;56]; (b) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: dezagregare cu H_2SO_4 (65%)+$HClO_4$ (70%) +HF (40%)[16]; cu morin în etanol 95%, la 415,50 nm; (c) *Potenţiometrie cu electrod membrană ion selectiv*[2;38;56].
	2. Preconcentrare: schimb ionic cu rezină chelatizantă Duolit GT-73[14].
	3. Speciaţia: *modelare teoretică*[20;58;59].
Fe	**1. Metode**: (a) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare acidă sau ultrasonică[2;55]; flacără aer-C_2H_2, λ_{max} 248,30 nm[2;4;56]; (b) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: dezagregare acidă H_2SO_4(65%) + $HClO_4$(70%) + HF (40%)[10;16]; cu ferron în apă, la 610 nm[1;2;56]; metoda adiţiei standard (determinarea simultană Fe^{2+} şi Fe^{3+})[52]; (c) *Electroforeză capilară* – diferenţiere Fe(II)-Fe(III)[47]; (d) *Polarografie de puls diferenţial* – determinarea simultană a Fe(II) şi Fe(III)[60].
	2. Preconcentrare: (a) Amberlit XAD-2 funcţionalizat cu acid cromotropic[15] sau pirocatecol[11]; (b) Schimb ionic cu rezină chelatizantă Duolit GT-73[14]; (c) Rezină schimbătoare de ioni amfoterică Retardion 11A8 eluent HCl 2 M (pentru Fe^{2+} şi Fe^{3+})[25].
	3. Speciaţie: (a) *extracţie secvenţială solid / lichid, modelare teoretică*[20;58;59]; (b) *electroforeză capilară*[47].
Ti	**1. Metode**: (a) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare acidă sau ultrasonică[55]; flacără N_2O - C_2H_2 la λ_{max} = 364,27 nm[2;4;56].
	2. Speciaţie: *modelare teoretică*[20;58;59].
Ca	**1. Metode**: (a) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare acidă sau ultrasonică[55]; flacără N_2O-C_2H_2, λ_{max}=422,67nm[2;4;56]; (b) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: complexare cu morin, la 500 nm[4;56]; (c) *Electroforeză capilară*[47]; (d) *Metoda Schubert's*[48;59]; (e) *Titrare amperometrică cu EDTA*[49]; (f) *Potenţiometrie directă cu Ca-ISE*[54;56].
	2. Preconcentrare: cu rezină schimbătoare de ioni amfoterică Retardion 11A8 eluent HCl 2 M[25].
	3.Speciaţia: (a) *modelare teoretică*[20;58]; (b) *electroforeză capilară*[47].
Mg	**1. Metode**: (a)*Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare acidă sau ultrasonică[55]; flacără aer-C_2H_2, λ_{max}=285,21 nm[2;4;56]; (b) *Electroforeză capilară*[47]; (c) *Titrare amperometrică cu EDTA*[49]; (d)*Titrare pH-metrică*[50]; (e) *Potenţiometrie directă – cu Mg-ISE*[54;56].
	2. Speciaţia: (a) *modelare teoretică*[20;58]; (b) *electroforeză capilară*[47].
Na	**1. Metode**: (a) *Flamfotometric*[1;2;10;56]; (b) *Potenţiometric* - cu electrod microcapilar ionselectiv[37]; (c)*Potenţiometrie directă cu Na-ISE*[54;56].
	2. Preconcentrare: cu rezină schimbătoare de ioni amfoterică Retardion 11A8 eluent NH_3 1 M + NH_4Cl 0,1 M[25].

	3. Speciaţia: *modelare teoretică*[20;58].
K	**1. Determinare:** (a) *Flamfotometric*[56]; (b) *Potenţiometric* – cu electrod microcapilar ionselectiv[37]; (c) *Potenţiometrie directă* - cu K-ISE[54].
	2. Preconcentrare: cu rezină schimbătoare de ioni amfotericǎ Retardion 11A8 eluent HCl 2 M[25].
	3. Speciaţia: *modelare teoretică*[20;58].
P	**1. Metode**: (a) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: dezagregare acidă HNO_3 (65%) + $HClO_4$ (70%) + HF (40%)[16]; cu $(NH_4)_2MoO_4$ în Alcool i-butilic + etanol la 730 nm[4;35]; (b) *Extracţie secvenţială solid / lichid* – metoda BCR / Williams / Golterman[56;59].
	2. Speciaţia: (a) *modelare teoretică*[20;58]; (b) *spectrofotometric*[35].
Cd	**1. Metode:** (a) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare[16;23]; flacără aer-C_2H_2 la λ_{max} = 228 nm[2;4;56;60]; (b) *Potenţiometric* – complexare cu acid poliacrilic şi titrare cu NaOH 0,1 M[12]; (c) *Potenţiometrie directă* - cu electrozi de grafit modificaţi chimic[52;56].
	2. Preconcentrare: (a) Amberlit XAD-2 funcţionalizat cu acid cromotropic[15], pirocatecol[11] / o-aminofenol[6]; (b) Amberlit XAD-4 funcţionalizat cu ditiocarbamat[9]; (c) extracţie solid / lichid cu silice modificată cu N-propylsalicilaldiminā[13]; (d) schimb ionic cu rezină chelatizantă Duolit GT-73[14]; (e) extracţie secvenţială solid / lichid[7;10].
	3. Speciaţia: (a) *polarografie de puls diferenţială*; (b) *complexare cu liganzi specifici*[19;24]; (c) *extracţie secvenţială*[7]; (d) *extracţie cu derivaţi de chinolină şi determinare polarografică / ciclovoltametrică*[26]; (e) *modelare teoretică*[8;20;58].
Cu	**1. Metode:** (a) *Spectroscopie de emisie atomică*: linia analitică 3273,96 Å, placă WU-3, electrod de grafit, descărcare în arc CA, timp de descărcare 92 sec.[2;61;62;63]; (b) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare - *figura III.11*[10;23]; extracţie secvenţială solid / lichid[7;10]; flacără aer-C_2H_2, λ_{max}=244,16 nm[2;56;61]; (c) *Potenţiometric*: complexare cu acid poliacrilic şi titrare cu NaOH 0,1 N[12]; (d) *Potenţiometrie directă*: cu electrod Cu-ionselectiv[39]; (e) *Titrare pH-metrică*[50].
	2. Preconcentrare: (a) Amberlit XAD-2 funcţionalizat cu acid cromotropic[15], pirocathecol[11] / o-aminofenol[6]; (b) Amberlit XAD-4 funcţionalizat cu ditiocarbamat[9]; (c) extracţie solid / lichid cu silice modificată cu N-propylsalicilaldiminā[13]; (d) schimb ionic cu rezină chelatizantă Duolit GT-73[14].
	3. Speciaţie: (a) *extracţie secvenţială*[7]; (b) *extracţie cu derivaţi de chinolină şi determinare polarografică / ciclovoltametrică*[26]; (c) *modelare teoretică*[8;20;58].
Ni	**1. Metode:** (a) *Spectrografie de emisie atomică*: linia analitică 3050,81 Å, placă WU-3, electrod de grafit, descărcare în arc CA, timp de descărcare 92 sec.[2;61;62;63]; (b) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare - *figura III.11*[10;23]; extracţie secvenţială solid / lichid[7;10]; flacără aer-C_2H_2, λ_{max}=232 nm[2;56;61]; (c) *Potenţiometric:* complexare cu ac.poliacrilic; titrare cu NaOH 0,1N[12].
	2. Preconcentrare: (a) Amberlit XAD-2 funcţionalizat cu acid cromotropic[15], pirocatecol[11] sau o-aminofenol[6]; (b) Amberlit XAD-4 şi ditiocarbamat[9]; (c) schimb ionic cu rezină chelatizantă Duolit GT-73[14].
	3. Speciaţia: (a) *extracţie secvenţială*[7]; (b) *voltametrie stripping adsorptivă şi titrare complexometrică*[21]; (c) *extracţie cu derivaţi de chinolină şi determinare polarografică / ciclovoltametrică*[26]; (d) *modelare teoretică*[20;58].
Co	**1. Metode:** (a) *Spectrografie de emisie atomică*: linia analitică 3405,12 Å, placă WU-3, electrod de grafit, descărcare în arc CA, timp de descărcare 92 sec.[2;61;62;63]; (b) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare - *figura III.11*[10;23]; extracţie secvenţială solid/lichid[7;10]; flacără aer-C_2H_2, λ_{max}=240 nm[2;56;61]; (c) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: Co(II) este transformat în tetratiocianatocobaltat (II), extracţie în alcool amilic /ciclohexanonă; spectrofotometrare la 320 sau 625 nm [32].

BCU LIBRARY

	2. Preconcentrare: (a) Amberlit XAD-2 funcţionalizat cu acid cromotropic[15], pirocatecol[11] / o-aminofenol[6]; (b) cu rezină schimbătoare de ioni amfoterică Retardion 11A8 eluent HCl M[25].
	3. Speciaţia: (a) *extracţie secvenţială*[23]; (b) *voltametrie stripping adsorptivă şi titrare complexometrică*[21]; (c) *extracţie cu derivaţi de chinolină şi determinare polarografică / ciclovoltametrică*[26]; (d) *modelare teoretică*[20;58].
Cr	**1. Metode:** (a) *Spectrografie de emisie atomică*: linia analitică 3014,91 Å, placă WU-3, electrod de grafit, descărcare în arc CA, timp de descărcare 92 sec.[2;61;62;63]; (b) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare-*figura III.11*[10;23]; extracţie secvenţială solid / lichid[7;10]; flacără aer-C_2H_2, λ_{max}=357,87 nm[2;56;61]; (c) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: dezagregare cu H_2SO_4+HNO_3, oxidare la Cr(VI), complexare cu 1,5-difenilcarbazidă[27].
	2. Preconcentrare: (a) extracţie solid / lichid cu silice modificată cu N-propylsalicilaldimină – metoda poate fi utilizată pentru Cr(III) şi Cr(VI)[13]; (b) cu rezină schimbătoare de ioni amfoterică Retardion 11A8 eluent HCl 2 M[25].
	3. Speciaţia: *modelare teoretică*[20;58].
Pb	**1. Metode:** (a) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare-*figura III.11*[10;23]; extracţie secvenţială solid / lichid[7;10]; flacără aer-C_2H_2, λ_{max} = 217 nm[2;56;61]; (b) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: ditizonă, în cloroform la 525 nm[1;2;56]; (c) *Potenţiometric* – complexare cu acid poliacrilic şi titrare cu NaOH 0,1 N[12]; (d) *Potenţiometrie directă*[52].
	2. Preconcentrare: (a) Amberlit XAD-4 şi ditiocarbamat[9]; (b) Amberlit XAD-2 funcţionalizat cu o-aminofenol[6]; (c) extracţie solid/lichid cu silice modificată cu N-propylsalicilaldimină[13]; (d) schimb ionic-rezină chelatizantă Duolit GT-73[14].
	3. Speciaţia: (a) *extracţie secvenţială*[23]; (b) *extracţie cu derivaţi de chinolină şi determinare polarografică / ciclovoltametrică*[26]; (c) *modelare teoretică*[8;20].
Bi	**1. Metode:** (a) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare - *figura III.11*[16;23]; în flacără aer-C_2H_2, λ_{max} = 223,10 nm; (b) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: cu KI 10%, în alcool i-amilic la 450 nm[4;56].
	2. Speciaţia: *modelare teoretică*[20;58].
Zn	**1. Metode:** (a) *Spectrografie de emisie atomică*: linia analitică 3345,02 Å, placă WU-3, electrod de grafit, descărcare în arc CA, timp de descărcare 92 sec.[2;61;62;63]; (b) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare - *figura III.11*[10;23]; extracţie secvenţială solid / lichid[7;10]; flacără aer - C_2H_2, λ_{max} = 213,86 nm[2;56;61]; (c) *Titrare potenţiometrică*: cu ferocianură de potasiu [56].
	2. Preconcentrare: (a) Amberlit XAD-2 funcţionalizat cu acid cromotropic[15], pirocatecol[11] sau o-aminofenol[6]; (b)-Amberlit XAD-4 fucţionalizat cu ditiocarbamat[9]; (c) schimb ionic cu rezină chelatizantă Duolit GT-73[14].
	3. Speciaţie: (a) *extracţie secvenţială*[23]; (b) *extracţie cu derivaţi de chinolină şi determinare polarografică / ciclovoltametrică*[26]; (c) *modelare teoretică*[8;20].
Mn	**1. Metode:** (a) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare - *figura III.11*[10;23]; extracţie secvenţială solid / lichid[7;10]; flacără aer-C_2H_2 la λ_{max} = 279,48 nm[2;56;61]; (b) *Spectroscopie de impedanţă*: după extracţie cu 8-hidroxichinoleină (pentru Mn(II)[51].
	2. Preconcentrare: (a) Amberlit XAD-4 şi ditiocarbamat (pentru cationul Mn^{2+})[9]; (b) extracţie solid / lichid cu silice modificată cu N-propylsalicilaldimină – metoda poate fi utilizată pentru Mn(II) şi Mn(VII)[13]; (c) schimb ionic cu rezină chelatizantă Duolit GT-73 (numai pentru Mn^{2+})[14].
	3. Speciaţia: (a) *extracţie secvenţială*[10]; (b) *extracţie cu derivaţi de chinolină şi determinare polarografică / ciclovoltametrică*[26]; (c) *modelare teoretică*[20;58].

BCU IAŞI

Sb	**1. Metode:** (a) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare - *figura III.11*[16;23]; în flacără aer-C_2H_2, λ_{max}=217,58nm[58]; (b) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: cu rodamină B, în benzen la 565 nm[1;56]; după preconcentrare se oxidează la Sb(V), $[SbCl_6]^-$ se extrage în benzen, spectrofotometrare la 610 nm[29].
	2. Preconcentrare: cu rezină schimbătoare de ioni amfoterică Retardion 11A8 eluent HCl M[25].
	2. Speciaţia: (a) *electroforeză capilară*[47]; (b) *spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*[56]; (c) *modelarea teoretică*[20].
Mo	**1. Metode:** (a) *Spectrografie de emisie atomică*: linia analitică 3170,34 Å, placă WU-3, electrod de grafit, descărcare în arc CA, timp de descărcare 92 sec.[2;61;62;63]; (b) *Spectrometrie de absorbţie atomică*: dezagregare - *figura III.11*[10;23]; extracţie secvenţială solid / lichid[7;10]; flacără aer-C_2H_2, λ_{max}=313,26 nm[2;56;61]; (c) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: cu ditiol în acetat de izoamil la 680 nm[56].
	2. Preconcentrare: cu rezină schimbătoare de ioni amfoterică Retardion 11A8 eluent HCl M (pentru Br^-)[25].
	3. Speciaţia: (a) *spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*[33;56]; (b) *modelare teoretică*[20;58].
Compuşi organici	**1. Metode:** (a) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS*: metoda Lowry (pentru proteine)[34]; (b) *Spectrofotometrie de absorbţie moleculară în IR*[36]; (c) *GC-MS* (pentru hidrocarburi aromatice)[44] - după extracţie cu metanol-apă[45;46].
	2. Preconcentrare: (a) *extracţie cu solvenţi*[17;18]; (b) *separare cu schimbători de ioni*[22].
Br^-	**1. Metode:** (a) *Potenţiometric*: cu electrozi ionselectivi(57); (b) *Volumetric*: titrare cu $AgNO_3$[4;56].
	2. Preconcentrare: cu rezină schimbătoare de ioni amfoterică Retardion 11A8 eluent HCl M (pentru Br^-)[25].
Cl^-	**1. Metode:** (a) *Potenţiometric*: cu electrozi ionselectivi(57); (b) *Volumetric*: titrare cu $AgNO_3$[4;56]; (c) *Potenţiometric cu electrod microcapilar ionselectiv*[37].
CO_3^{2-}	**1. Metode:** *Titrare potenţiometrică cu HCl 1 N*[40;41].
	2. Speciaţie: (a) *potenţiometrie indirectă derivată*[41]; (b) *modelare teoretică*[20;58].
SO_4^{2-}	**Metode:** *HPLC – pe coloană Zipax-Sax*[43].
NO_3^-	**Metode:** *HPLC - pe coloană Zipax-Sax*[43].

Referinţe: [1]A.Demetrescu et al (1966); [2]D.L.Sparks (1996;); [3]V.I.Bogdanova (1972); [4]A.T.Crompton (1996); [5]L.Dragomir şi D.Bulgariu (2001); [6]M.Kumar et al. (2000); [7]Z. Mester et al. (1998); [8]A.Bermond et al. (1998); [9]A.Ramesh et al. (2002); [10]Z.Mester et al. (2001); [11]P.K.Tewari şi A.K.Singh (2001); [12]C.Morlay et al. (1999); [13]K.S.Abou-El-Sherbini et al. (2002); [14]B-,S.Choi şi H-,S.Jung (2000); [15]P.K.Tewari şi A.K.Singh (1999); [16]P.Padro et al. (1998); [17]J.R.Dean şi G.Xiong (2000); [18]L.J.Fitzpatrick şi J.R. Dean (2002); [19]H.B.Xue şi L.Sigg (1998); [20]R.H.Byrne (2002); [21]R.M.Town şi M.Filella (2002); [22]M.C.Bruzzoniti et al., 2000; [23]P.Hannaker şi T.C.Hughes (1977); [24] I. Cukrowski (1997); [25]Z.Samczynski şi R.Dybczynski (1997); [26]S.Sawada şi T.Osakai (1997); [27]M.J.Whintaker (1985); [28]E.Kiss (1982); [29]A.H.Abu-Hilal şi J.P.Riley (1981); [30]J.D.Smith şi P.J.Milne (1981); [31]R.Ramachandran şi P.K.Gupta (1985); [32]D.T.Burns şi S.Kheawpintong (1984); [33]E.Esbelin et al. (2001); [34]L.F.Capián-Vallvey et al. (2001); [35]N.Ichinose et al. (1984); [36]Fidêncio P.H. et al. (2002); [37]J.Havas et al. (1978); [38]M.B. Saleh et al. (2001); [39]T.Hepel (1981); [40]Z.Kowalski şi W.Kubiak (1982); [41]A.K. Covington et al. (1981); [42]R-,K. Wang şi M-,X.Wang (1982); [43]M.J.Vanos şi J.Slanina (1982); [44]L.Wolska (2002); [45]K.M.Meney et al. (1998); [46]P.Hancock şi J.R.Dean

(1997); [47]A.R.Timerbaev (2001); [48]G.K.Brown et al. (1999); [49]A.Baldo et al. (1999); [50]C.Maccá(2002); [51]M.Itagaki et al. (1999); [52]S.Zhang şi W.Huang (2001); [53]J. Zalghamein et al. (2002); [54]J.Sauriana et al. (2002); [55]M.H.Özkan şi M.Akçay (2002); [56]J.A.Dean (1995); [57]Y.Umezawa et al. (2002); [58]F.Millero (2001); [59]R.E.Clement şi P.W.Yang (2001); [60]Pournaghi M.H. şi B.M.Fatemi (2000); [61]N.Iorga (1981); [62]H. Bastron et al. (1960); [63]M.Slavin (1971). *Notaţii*: EDTA – sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic (complexon III); ISE–electrod ion-selectiv; CG-MS: cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă; HPLC – cromatografie de lichide de înaltă rezoluţie. Alte detalii privind metodele analitice utilizate - *tabelele A.4-1 / 6* (anexa 4).

Metodele electrochimice au un potenţial mai ridicat în ceea ce priveşte capacitatea de decelare a speciilor chimice dintr-o soluţie; însă, şi în acest caz există foarte multe impedimente de ordin experimental. Potenţiometria directă cu senzori ion-selectivi pare a fi cea mai indicată pentru studiile de speciaţie. Din păcate, exceptând electrodul de sticlă pentru determinarea pH-lui, majoritatea senzorilor ion-selectivi au o aplicabilitate limitată, fie datorită sensibilităţii lor, fie interferenţelor care apar în soluţii de electroliţi.

Problema speciaţiei chimice a fost abordată de noi pe cele două căi existente în momentul de faţă: (**1**) experimental, prin simularea şi modelarea în laborator a diferitelor procese, când s-a încercat determinarea experimentală a formelor de speciaţie prin: (a) metode potenţiometrice, când s-au utilizat senzori electrochimici element-selectivi; (b) extracţie cu solvenţi sau în sisteme cu două faze apoase (*L.Dragomir, 2001*) urmată de dozarea speciilor chimice extrase printr-o metodă suficient de sensibilă (spectrometrie de UV-VIS; cromatografie de lichide; potenţiometric etc.); acolo unde a fost posibil, s-a realizat determinarea *„in situ"* a anumitor specii chimice concomitent cu studiul experimental al dinamicii sistemelor mineral (rocă) / soluţie; (**2**) modelare teoretic1 prin metodele descrise în literatura de specialitate.

Pregătirea probelor pentru analiză. Eşantioanele de rocă prelevate din aflorimentele de tufuri vulcanice studiate (*anexa 1*) au fost mărunţite într-un concasor cu fălci de oţel până la granulaţia de 4÷5 mm. În vederea efectuării dezagregărilor şi / sau extracţiilor solid / lichid, probele au fost măcinate într-o moară cu bile model FRITSCH, până la o granulaţie de 0,03÷0,05 mm. În cazul analizelor care au necesitat granulaţii mai mici, probele au fost mojarate în mojar de agat sub alcool metilic până la granulometria cerută de procedeul analitic. Eşantionarea şi obţinerea probelor medii s-a făcut după procedeele obişnuite prezentate în literatura de specialitate (*I.P.Alimarin şi B.I.Fried, 1962; A. Demetrescu et al.., 1966; D.Macarovici, 1979; D.L. Sparks şi J.M.Bartels., 1996).*

Solubilizarea probelor. În majoritatea analizelor efectuate s-a procedat la o solubilizare pe cale umedă prin dezagregare cu acizi (*figurile III.10 şi III.11*). În

cazul probelor de sticlă vulcanică, pentru determinarea gravimetrică a siliciului, s-a procedat la solubilizarea pe cale uscată prin dezagregare alcalină cu Na_2CO_3 drept fondant (*Z.Mester et al., 1998; V.I.Bogdanova, 1972*).

Extracţia şi preconcentrarea elementelor. Pentru determinarea elementelor minore şi urme s-a procedat la extracţia selectivă din probele solide (*figurile III.9;10;11*), urmată sau nu de o preconcentrare, în funcţie de sensibilitatea metodei de determinare utilizată. În acest scop au fost aplicate diferite tehnici de extracţie solid / lichid şi lichid / lichid, respectiv de separare cu schimbători de ioni (*P.Hannaker şi T.C.Hughes, 1977; Z.Mester et al., 1998; M.C.Bruzzoniti et al., 2000; A.Smeda şi W.Zyrnicki, 2002*).

Determinările analitice. În *tabelul III.11* sunt prezentate succint metodele utilizate pentru determinarea compoziţiei chimice a probelor de tufuri vulcanice studiate. Alte aspecte referitoare la metodele analitice utilizate la determinarea compoziţiei chimice a probelor studiate sunt prezentate în *tabelele A.4-1 / 6, anexa 4*). Pentru determinări s-au utilizat numai reactivi de puritate analitică, iar pentru prepararea soluţiilor s-a utilizat apă bidistilată liberă de CO_2.

Aparatura. Extracţiile lichid / lichid au fost efectuate în pâlnii de separare din sticlă Pyrex, iar extracţiile solid / lichid au fost efectuate cu un extractor de tip Soxhlet.

Analizele spectrografice s-au realizat prin emisie în arc de curent alternativ, cu electrozi de grafit şi plăci spectrale ca detectori de radiaţii. S-au utilizat: spectrograf cu reţea plană model PGS-2 cu instalaţie model LMA-10 pentru emisie prin excitare cu radiaţii laser, comparator de spectre model Abbé – pentru analiza spectrografică calitativă, proiector de spectre model Jena – pentru analiza spectrografică semicantitativă, microdensitometru model MD.100 - pentru analiza spectrografică cantitativă.

Analizele prin spectrometrie de absorbţie atomică s-au realizat cu un spectrometru model Perkin-Elmer 2380 cu lămpi monoelement, iar analizele flamfotometrice s-a realizat un spectrometru model Jena AAS-1. Pentru efectuarea analizelor prin spectrometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS s-au utilizat, după caz, spectrofotometre model VSU-2P, FEK-M.51 şi Spekol.10. Pentru efectuarea analizelor prin spectrometrie de absorbţie moleculară în IR s-a utilizat un spectrometru model UR.10 şi s-a lucrat, în majoritatea cazurilor, prin tehnica pastilării în KI.

Pentru efectuarea determinărilor potenţiometrice şi pH-metrice s-a utilizat un ionometru CORNING Pinnacle model 555, un ionograf RADELKIS model OP-267 şi un pH-metru model pH-100, echipate cu electrozi de referinţă şi senzori element sensibili de tip Corning, Radelkis şi Orion.

III.3-2. Consideraţii asupra metodelor de determinare a silicei

III.3-2.1. Aspecte preliminare

Pentru determinarea silicei, majoritatea strategiilor experimentale utilizate la analiza silicaţilor şi aluminosilicaţilor includ frecvent diferite variante ale metodei spectrofotometrice care, în linii generale, se bazează pe transformarea silicei solubilizate în complex silicomolibdenic şi determinarea spectrofotometrică a acestuia, fie ca atare, fie în foma redusă *(P.G.Jeffery şi A.D.Wilson, 1960; I.P. Alimarin şi B.I.Fried, 1962, L.Shapiro şi W.W.Brannock, 1962; A.Demetrecu et al., 1967; V.I.Bogdanova, 1972; L.Shapiro, 1975; P.Jeffery, 1983; A.T.Crompton, 1996; R.Lewis-Jones şi G.B.Dreher,1996)*. În studiile experimentale efectuate asupra dinamicii sistemelor rocă (mineral) / soluţie (*D.Bulgariu et al., 2000; D. Bulgariu, 2000; 2002*), pentru determinarea silicei, noi am utilizat metoda spectrofotometrică (complexarea silicei solubilizate cu molibdat de amoniu şi reducerea complexului la albastrul de molibden cu o soluţie de sulfit de sodiu) şi metoda gravimetrică. Datele experimentale au indicat însă o serie de neconcordanţe între rezultatele analitice obţinute prin cele două metode (*tabelele III.12;13*). Interpretările termodinamice şi cinetice efectuate asupra dinamicii sistemului $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ în soluţii de HCl a permis formularea mecanismelor generale prin care se poate realiza depunerea silicei din soluţii acide şi evidenţierea influenţelor diferiţilor factori asupra evoluţiei acestui sistem (*capitolul IX, volumul II*). În opinia noastră, etapa determinantă a întregului proces este oligomerizarea acidului silicic, cu formarea speciilor oligomere solubile.

Evaluarea critică a rezultatelor experimentale proprii (*D.Bulgariu şi L. Dragomir, 2000; 2001; L.Dragomir şi D.Bulgariu, 1999*) şi a celor existente în literatura de specialitate (*G.J.S.Govett, 1961; V.I.Bogdanova, 1972; L.W.Carey et al., 1982; B.A.Fleming şi D.A.Crerar, 1982; R.Alvarez şi D.L. Sparks, 1985; B.A.Fleming, 1986; J.A.Dean, 1995; T.R.Crompton, 1996*) a condus la concluzia că, pentru interpretarea rezultatelor experimentale obţinute prin metoda spectrofotometrică, este esenţial să se ţină cont de raportul formelor monomere şi dimere ale acidului silicic prezente în soluţie, deoarece gradul de complexare a acidului silicic cu molibdat este determinat de valoarea acestui raport. Pe de altă parte, gradul de dimerizare a acidului silicic controlează cinetic procesul de reducere a complexului silicomolibdenic (*J.H.D.Strickland, 1952; V.I. Bogdanova, 1972; D.Bulgariu şi L.Dragomir, 2001; L.Dragomir şi D.Bulgariu, 2001*). Pentru a evidenţia mai clar influenţa raportului dintre formele de speciaţie ale silicei asupra rezultatelor analitice, am procedat la studiul echilibrului de dimerizare a acidului silicic în sistemul $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$-soluţie de electrolit.

În acest paragraf vom lua în discuţie numai câteva aspecte analitice referitoare la metoda spectrofotometrică de determinarea a silicei, şi anume: stabilirea unor condiţii optime de determinare, ţinând cont de influenţele pe care le pot manifesta asupra rezultatelor analitice echilibrul de dimerizare a acidului silicic şi gradului de reducere a complexului silicomolibdenic.

Tabelul III.12. Distribuţia formelor de silice în soluţii acide: $[HCl]_i$=2 M; T=22,5÷26°C; timp de reacţie: 2 ore; sistem închis (*D.Bulgariu şi L.Dragomir, 2001*).

$[SiO_{2(aq)}]_i$; mg / ml		0,1006	0,5015	1,0067	1,9768	3,0121
$SiO_{2(s)}$; [%, grav.]		19,12	15,28	45,87	73,71	83,42
$[SiO_{2(aq)}]_i$; mg / ml	Gravimetric	$8,131.10^{-2}$	$4,249.10^{-1}$	$5,442.10^{-1}$	$5,187.10^{-1}$	0,499
	Spectrofotometric	$7,477.10^{-2}$	$3,709.10^{-1}$	$2,542.10^{-1}$	$3,927.10^{-1}$	0,371
	Diferenţa* (△)	$0,654.10^{-2}$	$0,540.10^{-1}$	$2,900.10^{-1}$	$1,260.10^{-1}$	0,128
$[H_4SiO_{4(aq)}]$ / $[H_6Si_2O_{7(aq)}]$		11,43	6,87	0,87	3,11	2,30
$[H_4SiO_{4(aq)}]$ / $[SiO_{2(aq)}]_t$		0,9559	0,8771	0,4672	0,7575	0,7462
$[H_4SiO_{4(aq)}]$ / $[SiO_{2(aq)}]_i$		0,2365	0,1804	0,8486	2,81	5,04

$[SiO_{2(aq)}]_i$ - concentraţia iniţială a silicei în soluţia de lucru (determinare gravimetrică). $SiO_{2(s)}$ [%,grav.] – silicea depusă din soluţie la un timp de reacţie de 2 ore (raportat la cantitatea iniţială de silice dizolvată; determinare gravimetrică). $[SiO_{2(aq)}]_t$ – silicea rămasă în soluţie după un timp de reacţie de 2 ore. Diferenţa* = (silice determinată gravimetric)–(silicea determinată spectrofotometric). Analist: *D. Bulgariu*.

La aplicarea metodei spectrofotometrice pentru determinarea silicei, lungimea de undă la care se realizează spectrofotometrarea probelor are o importanţă deosebită. Datele existente în literatura de specialitate, referitoare la mecanismul reacţiei de reducere a complexului silicomolibdenic şi la structura formelor reduse ale acestui complex, sunt controversate neexistând un punct de vedere unanim acceptat *(D.Negoiu, 1972; M.Brezeanu et al., 1986; D.Negoiu şi M.Negoiu, 1987; Gh.Marcu, 1993; J.A.Dean, 1995; D.S.Shriver, 1998)*. După o serie de opinii, reducerea complexului silicomolibdenic are loc în două sau trei etape, în funcţie de pH-ul soluţiei, concentraţiile silicomolibdatului şi agentului reducător, timpul de reacţie şi temperatura de lucru (*J.H.D.Strickland, 1952; G.J.S.Govett, 1961; V.I.Bogdanova, 1977; A.T.Crompton, 1996*). Experimental, noi am urmărit delimitarea etapelor reacţiei de reducere a complexului silicomolibdenic şi am evidenţiat influenţa gradului de reducere a acestui complex asupra rezultatelor analitice.

III.3-2.2. Determinări experimentale

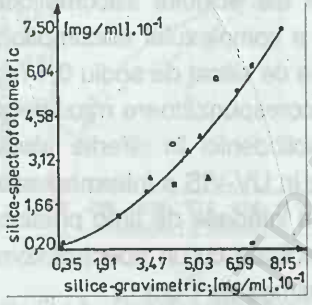
Studiul dimerizării acidului silicic în soluţii clorhidrice. Experimental, noi am studiat echilibrul de dimerizare a acidului silicic în sistemul $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$-HCl, în funcţie de următorii factori: concentraţia iniţială a acidului silicic, concentraţia iniţială a acidului clorhidric, timpul de reacţie, temperatura, forţa ionică a soluţiilor

şi concentraţiile anumitor cationi din soluţia de lucru (în special Fe^{3+} şi Al^{3+}). Pentru a pune în evidenţă influenţa fiecărui factor, strategia experimentală urmată de noi a cuprins două etape (*D.Bulgariu et al., 2000; D.Bulgariu şi L. Dragomir, 2000; 2001; L.Dragomir şi D.Bulgariu, 2001*): (**1**) studiul echilibrului de dimerizare a acidului silicic în sistem închis $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$-HCl, (**2**) studiul echilibrului de dimerizare a acidului silicic în sistem deschis $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$-soluţie de electrolit.

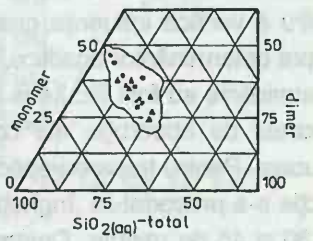
Tabelul III.13. Distribuţia formelor de silice în soluţii acide: $[HCl]_i$ = 3 M; T=25÷29°C; timp de reacţie: 2 ore,sistem închis (*D.Bulgariu şi L.Dragomir, 2001*).

$[SiO_{2(aq)}]_i$; mg / ml		0,1008	0,5006	1,0160	2,1005	2,9778
$SiO_{2(s)}$; [%, grav.]		35,40	31,76	65,15	76,84	86,68
$[SiO_{2(aq)}]_t$; mg / ml	Gravimetric	$6,509.10^{-2}$	$3,417.10^{-1}$	$3,545.10^{-1}$	$4,805.10^{-1}$	0,396
	Spectrofotometric	$5,504.10^{-2}$	$2,105.10^{-1}$	$2,542.10^{-1}$	$3,450.10^{-1}$	0,235
	Diferenţa* (△)	$1,005.10^{-2}$	$1,312.10^{-1}$	$1,003.10^{-1}$	$1,355.10^{-1}$	0,161
$[H_4SiO_{4(aq)}]$ / $[H_6Si_2O_{7(aq)}]$		5,47	1,60	2,53	2,54	1,46
$[H_4SiO_{4(aq)}]$ / $[SiO_{2(aq)}]_t$		0,8474	0,6172	0,7194	0,7194	0,5952
$[H_4SiO_{4(aq)}]$ / $[SiO_{2(aq)}]_t$		0,5482	0,4654	1,86	3,35	6,52

Notaţii – *tabelul III.12.* Analist: *L.Dragomir.*



(a)



(b)

Figura III.12. Dependenţa dintre concentraţia silicei determinată spectrofotometric (forma monomeră) şi concentraţia silicei determinată gravimetric ($[SiO_{2(aq)}]_{total}$) - **a**; dependenţa dintre silicea determinată gravimetric ($[SiO_{2(aq)}]_{total}$), silicea determinată spectrofotometric ($[H_4SiO_{4(aq)}]$) şi parametrul Δ (dimer; $[H_4SiO_{4(aq)}]$) - **b**. Determinările au fost efectuate în soluţii clorhidrice ($[HCl]_i$ = 2 M şi $[HCl]_i$ = 3 M). Simboluri: $[SiO_{2(aq)}]_i$ = 0,1(•); 0,5(O); 1,0(▲); 2,0(△) şi 3,0(■) [mg/ml].

Practic, s-a procedat în modul următor: cantităţi bine determinate de cuarţ au fost solubilizate, prin dezagregare alcalină (*I.P.Alimarin şi B.I.Fried, 1962; A. Demetrescu et al., 1967; V.I.Bogdanova, 1977*), şi trecute la flacon cotat de 1000 cm^3 (soluţiile primare de lucru – *tabelul A.4-7*; *anexa 4*). Din aceste soluţii au fost măsurate volume corespunzătoare, astfel încât, prin diluţie la 500 cm^3, să se obţină soluţii de lucru cu următoarele concentraţii: 0,1;0,5;1;2 şi 3 mg $SiO_{2(aq)}$ / ml. Fiecare dintre soluţiile de lucru au fost contactate cu soluţii de HCl având

concentraţiile: 2 şi 3 M. În sistemele analitice astfel preparate a fost urmărită variaţia concentraţiei silicei solubile în funcţie de parametrii amintiţi anterior. La intervale de timp prestabilite, silicea solubilizată a fost determinată, pe aceeaşi probă, prin metoda gravimetrică şi metoda spectrofotometrică (complexare cu molibdat de amoniu şi reducerea complexului cu soluţie de sulfit de sodiu).

Pentru studiul echilibrului de dimerizare a acidului silicic în sistem deschis s-a procedat la modelarea experimentală rocă (mineral) / soluţie de electrolit multicomponentă. Aparatura, procedeul experimental aplicat şi rezultatele preliminare ale acestor studii sunt prezentate în *capitolul IX, volumul II*.

Studiul reacţiei de reducere a complexului silicomolibdenic cu sulfit de sodiu. Experimental a fost studiat procesul de reducere a silicomolibdatului cu sulfit de sodiu în soluţii clorhidrice, în funcţie de concentraţiile iniţiale ale reactanţilor şi de timpul de reacţie. Soluţiile clorhidrice de acid silicic ($[H_4SiO_4]_o$ =1,1061.10^{-5} M) au fost tratate cu soluţii de molibdat de amoniu de concentraţii diferite, urmărind izolarea formelor α şi β ale acidului silicomolibdenic. Agentul reducător (Na_2SO_3, soluţie 10 %) a fost adăugat la anumiţi timpi de reacţie cu scopul de a diferenţia procesele de reducere pentru cele două forme ale acidului silicomolibdenic. Pentru a verifica influenţa gradului de reducere a complexului silicomolibdenic asupra determinărilor analitice, s-a utilizat o soluţie de silicat de sodiu 0,1 mg/ml. Determinările au fost făcute la lungimile de undă corespunzătoare maximelor din spectrele de absorbţie ale complecşilor silicomolibdenici în diferite stadii de reducere. Pentru trasarea spectrelor de absorbţie în UV-VIS a intermediarilor de reacţie s-a procedat la „îngheţarea" procesului la intervale de timp prestabilite: 10; 30 şi 45 de minute. Determinările au fost efectuate cu un spectrofotometru UV-VIS, model VSU-2.P, în cuve de cuarţ cu grosimea de 1 cm.

III.3-2.3. Rezultate experimentale. Discuţii

O parte dintre rezultatele experimentale sunt prezentate în *tabelele III.11-15* şi *figurile III.12-16*, respectiv în *figurile A.4-1;2;3* şi *tabelul A.4-7* din anexa 4.

Comparând rezultatele experimentale obţinute cu cele deja existente în literatura de specialitate, rezultă că, prin metoda spectrofotometrică (în varianta aplicată de noi), nu se pot determina decât fracţiunile de acid silicic existente în soluţiile acide sub formă monomeră, în timp ce, prin metoda gravimetrică, se determină cantitatea totală de silice din soluţie (suma formelor monomere, oligomere şi coloidale solubile). Dintre formele de silice existente în soluţii acide, numai forma monomeră poate condensa cu anionul molibdatul (*K.B.Krauskopf, 1959; R.Iler, 1979; J.D.Rimstidt şi H.L.Barnes, 1980; L.W.Carey et al., 1982; R.*

Alvarez şi D.L.Sparks, 1985; G.M.Anderson şi D.A.Crerar,1993; P.M.Dove, 1995; S.V.Mattigod şi J.M.Zachara, 1996; D.Bulgariu et al., 2000; 2001):

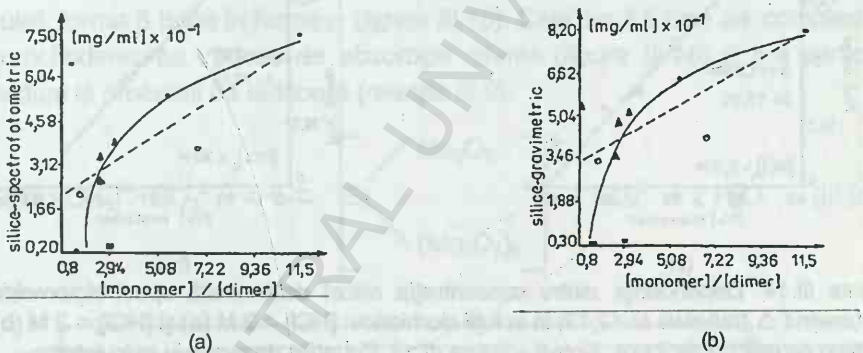
$$SiO_4^{4-} + 12MoO_4^{2-} + 24\ H^+ \leftrightarrows [Si(Mo_3O_{10})_4]^{4-} + 2\ H_2O \qquad (III.2)$$

Gradul de complexare a silicei solubile (*reacţia III.2*) în soluţii acide este determinat de sensul de evoluţie a echilibrelor prin care se realizează polimerizarea acidului silicic:

$$2\ H_4SiO_{4(aq)} \leftrightarrows H_6Si_2O_{7(aq)} + H_2O \text{ s.a.m.d.} \qquad (III.3)$$

$$H_{2n}[SiO_{2+n}] \leftrightarrows SiO_{2(s)} + n\ H_2O \qquad (III.4)$$

Odată cu generarea acidului trisilicic, în soluţie se formează un sistem coloidal care evoluează rapid spre o fază de gel, din care se depune apoi silicea amorfă (*D.Negoiu, 1972; R.Iler, 1979; R.Alvarez şi D.L.Sparks, 1985; P.M.Dove, 1995*). În cazul sistemelor $SiO_{2(aq)}$-electrolit, la pH slab acid, echilibrele (III.3;4) sunt perturbate şi de intervenţia în procesul de condensare a acidului silicic a unor cationi, în special Fe^{3+} şi Al^{3+} *(P.M.Dove, 1995; R.L.Jones şi G.B.Dreher, 1996; D.Bulgariu et al., 2000; D.Bulgariu şi L.Dragomir, 2000; 2001).*



(a) (b)

Figura III.13. Dependenţa dintre concentraţia silicei determinată spectrofotometric (monomer) – a, respectiv gravimetric (total silice dizolvată) – b, în funcţie de valoarea raportului $[H_4SiO_{4(aq)}]/[H_6Si_2O_{7(aq)}]$. Notaţii - *figura III.12.* Ecuaţiile de regresie calculate:

$$(a)\ [H_4SiO_{4(aq)}] = 0{,}5084\ .([H_4SiO_{4(aq)}]/[H_6Si_2O_{7(aq)}]) + 1{,}8980 \qquad (III.5)$$

$$(b)\ [SiO_{2(aq)}]_{total} = 0{,}6153\ .([H_4SiO_{4(aq)}]/[H_6Si_2O_{7(aq)}]) + 3{,}0810 \qquad (III.6)$$

În ceea ce priveşte influenţele diferiţilor factori asupra echilibrului de dimerizare a acidului silicic în soluţii acide, concluziile care se pot formula nu au deocamdată decât o valoare calitativă (*D.Bulgariu et al., 2000; D.Bulgariu şi L. Dragomir, 2000; 2001*). În sisteme închise, în condiţiile unui pH < 1,5, la temperaturi < 50°C şi la timpi de reacţie ce nu depăşesc 30 minute, silicea dizolvată se găseşte în proporţie de peste 93 % sub formă monomeră, iar dependenţa dintre $[H_4SiO_4]$ şi $[H_6Si_2O_7]$ este liniară (*figurile III.13;14*; respectiv *figurile A.4-1;2;3, anexa 4).* La pH>1,5, temperaturi de peste 50°C sau pentru timpi de reacţie > 2 ore, dependenţa dintre formele monomere şi dimere nu mai

are caracter liniar. O dependenţă similară cu aceasta a fost pusă în evidenţă şi în cazul sistemelor deschise pe întreg domeniul de valori al factorilor fizico-chimici investigaţi experimental (*D.Bulgariu şi L.Dragomir, 2000; D.Bulgariu, 2002).*

Variaţiile $[SiO_{2(aq)}]=f([HCl]_i)$ indică o scădere a concentraţiei silicei dizolvate odată cu creşterea concentraţiei iniţiale a acidului clorhidric, remarcându-se tendinţa de trecere de la o variaţie aproape liniară la una cu caracter exponenţial, odată cu creşterea concentraţiei iniţiale a silicei dizolvate şi a timpului de contact. Variaţii apropiate de acestea au fost puse în evidenţă şi în raport cu $[SiO_{2(aq)}]_i$ (*figurile A.4-1;3; anexa 3*), însă, în raport cu acest factor, pentru cazul sistemelor cu $[SiO_{2(aq)}]_i$ >1[mg/ml], la T>100°C şi $[HCl]_i$>3 M, se remarcă o tendinţă de evoluţie retrogradă în sensul deplasării echilibrelor spre formele solubile ale silicei.

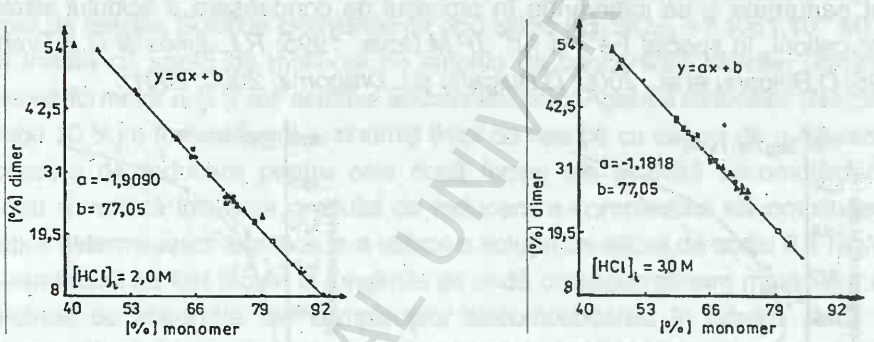


Figura III.14. Dependenţa dintre concentraţia silicei determinată spectrofotometric şi parametrul △ (*tabelele III.12;13*) în soluţii clorhidrice: $[HCl]_i$ = 2 M (**a**) şi $[HCl]_i$ = 3 M (**b**), la un timp de reacţie de 2 ore. *Notaţii – figura III.12.* Ecuaţiile de regresie calculate:

Sisteme cu $[HCl]_i$ = 2 M: $[H_6Si_2O_7] = -1{,}9090 \cdot [H_4SiO_4] + 77{,}05$ (III.7)

Sisteme cu $[HCl]_i$ = 3 M: $[H_6Si_2O_7] = -1{,}1818 \cdot [H_4SiO_4] + 77{,}05$ (III.8)

În opinia noastră, evoluţia sistemelor $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$, în soluţii acide, se poate realiza prin două mecanisme limită: (**1**) un mecanism care presupune tranziţia sistemului prin fazele coloidale ale silicei şi (**2**) un mecanism care presupune tranziţia sistemului prin fazele oligomere ale acidului silicic (*D. Bulgariu et al., 2000; D.Bulgariu şi L.Dragomir, 2000; 2001*). Analiza integrală a rezultatelor experimentale indică pentru evoluţia sistemelor $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$, în soluţii acide, un mecanism mixt, rezultat din interferenţa (la nivelul etapelor elementare de reacţie) a celor două mecanisme limită. În consecinţă, efectele globale determinate analitic reprezintă practic rezultanta influenţelor manifestate simultan de mai mulţi factori care pot interveni, sub o formă sau alta, în dinamica sistemelor $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$–soluţie de electrolit.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ţinând cont de cele discutate anterior şi de tendinţele de evoluţie a sistemelor $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$–soluţie de electrolit (*D.Bulgariu, 2002*), noi suntem de părere că o aproximaţie liniară a dependenţei dintre $[H_4SiO_{4(aq)}]$ şi $[H_6Si_2O_{7(aq)}]$ are doar un caracter particular, iar limitele de aplicabilitate ale acestei aproximaţii şi corecţiile operate asupra rezultatelor experimentale trebuie aplicate cu o anumită prudenţă. În acest sens trebuie considerate şi corelaţiile dintre $[H_4SiO_{4(aq)}]$ şi $[H_6Si_2O_{7(aq)}]$ prezentate în acest paragraf (*relaţiile III.5;6;7;8*).

O atenţie deosebită a fost acordată şi procesului de reducere a complexului silicomolibdenic (agent reducător: sulfit de sodiu). La complexarea acidului silicic cu molibdat (*reacţia III.2*), în funcţie de condiţiile experimentale, se pot obţine două forme ale complexului silicomolibdenic. Astfel, în condiţiile: $[SiO_4^{4-}]_o$ = $1{,}1061.10^{-5}$ M; $[MoO_4^{2-}]_o$ = $1{,}5485.10^{-4}$ M; pH > 2,65 şi la un timp de reacţie de aproximativ 5 minute, se formează complexul β-silicomolibdenic. În condiţiile: $[SiO_4^{4-}]_o$=$1{,}1061.10^{-5}$ M; $[MoO_4^{2-}]_o$=$1{,}3305.10^{-4}$M; pH < 1,15 practic, indiferent de timpul de reacţie, se formează complexul α-silicomolibdenic. În timp (>10 minute), forma β trece în forma α (*figura III.15*). Cele două forme ale complexului silicomolibdenic au spectre de absorbţie diferite (*figura III.16*) şi pot participa individual la procesul de reducere (*reacţia III.9*):

$$2\,[Si(Mo_2O_7)_6]^{6-} + SO_3^{2-} + 4H^+ \leftrightarrows \left[Si\begin{matrix}Mo_2O_5\\(Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right]^{8-} + SO_4^{2-} + 2\,H_2O \qquad (III.9)$$

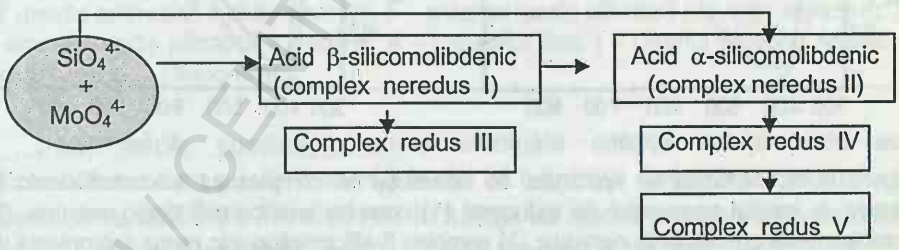


Figura III.15. Etapele procesului de reducere a complexului silicomolibdenic cu sulfit de sodiu în soluţii clorhidrice (*L.Dragomir şi D. Bulgariu, 2001*). Complexul I, prin reducere într-o singură etapă, trece în complexul III, de culoare albastră stabil în mediu acid. Complexul II poate parcurge două etape de reducere, trecând în final în complexul V, de culoare albastră, de asemenea stabil în mediu acid. Conform acestui mecanism, soluţia care urmează a fi spectrofotometrată poate conţine trei complecşi de culoare albastră (capabili să absoarbă în UV-VIS), în funcţie de stadiul în care se află procesul de reducere în momentul determinării. Aceşti complecşi conţin molibdenul în stări de oxidare diferite şi prezintă maxime de absorbţie la lungimi de undă diferite (*figura III.16*).

Tabelul III.14. Rezultatele experimentale obţinute la studiul procesului de reducere a complexului silicomolibdenic în soluţii clorhidrice.

Etapa de reducere	λ_{max}; nm	ε	ΔE; kcal/mol
Complex neredus I	310 – 315	$1,7116 \cdot 10^4$	91,5258 (UV)
Complex neredus II	300	$1,3807 \cdot 10^4$	95,3333 (UV)
Complex redus III	300	$1,4100 \cdot 10^4$	95,3333 (UV)
	340	$1,2161 \cdot 10^4$	84,1176 (UV)
	810 – 820	$1,9251 \cdot 10^4$	35,0933 (VIS)
Complex redus IV	300	$1,4825 \cdot 10^4$	95,3333 (UV)
	330	$1,2201 \cdot 10^4$	86,6666 (UV)
	710	$1,7390 \cdot 10^4$	40,2816 (VIS)
	760	$1,9231 \cdot 10^4$	35,6315 (VIS)
Complex redus V	300	$2,0641 \cdot 10^4$	95,3333 (UV)
	590 - 600	$9,6355 \cdot 10^3$	48,0705 (VIS)
	730	$1,5080 \cdot 10^4$	39,1780 (VIS)
	850	$1,5980 \cdot 10^4$	33,6470 (IR)

Semnificaţia notaţiilor din coloana (1) – v. *figura III.15.* ΔE – energia necesară tranziţiei; UV–ultraviolet; VIS–vizibil; IR–infraroşu; ε – coeficient molar de extincţie. Condiţii de lucru: pH < 1,15; agent reducător: sulfit de sodiu, soluţie 10 %. Analist: *L.Dragomir.*

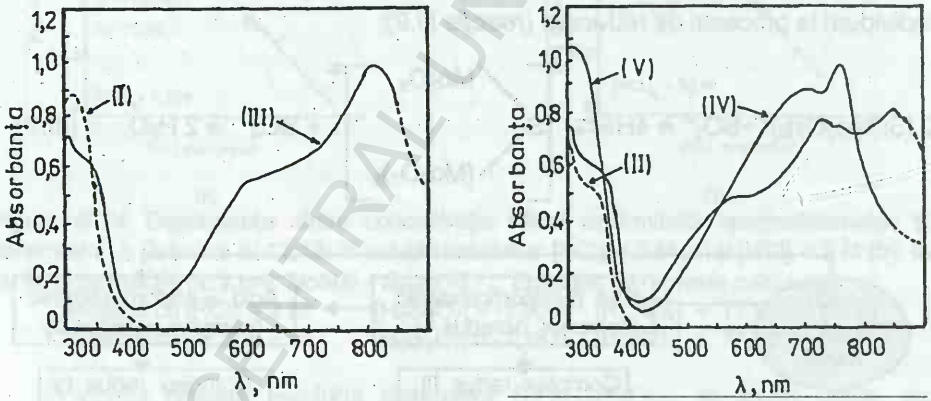


Figura III.16. Modificarea spectrului de absorbţie al complexului silicomolibdenic în funcţie de stadiul procesului de reducere: (1) complex α-silicomolibdenic neredus; (2) complex β-silicomolibdenic neredus; (3) complex β-silicomolibdenic redus (complexul III; timp de reacţie: 10 min.); (4) complex α–silicomolibdenic redus (complexul IV; timp de reacţie: 20 min.); (5) complex α-silicomolibdenic redus (complexul V; timp de reacţie: 45 min.); v. şi *figura III.15* (*L.Dragomir şi D. Bulgariu, 2001).*

Studiile noastre experimentale au indicat faptul că reducerea complexului silicomolibdenic are loc, după toate probabilităţile, în două etape, fapt evidenţiat prin apariţia a două maxime în spectrul de absorbţie al acestui complex (*figura III.16 şi tabelul III.15*). Principalele etape ale procesului de reducere a

complexului silicomolibdenic, conform datelor existente (*J.D.H.Strikland, 1952; W.Fresenius, 1988; D.L.Sparks, 1996; L.Dragomir şi D.Bulgariu, 2001*) sunt redate în *figura III.15.*

Tabelul III.15. Influenţa gradului de reducere a complexului silicomolibdenic asupra rezultatelor experimentale la determinarea silicei prin metoda spectrofotometrică; $[H_4SiO_{4(aq)}]$ – în mg / ml (*L.Dragomir şi D.Bulgariu, 2001*).

Nr. det.	Complex redus IV	Complex redus V	
	λ_{max} = 760 [nm]$^{(a)}$	λ_{max} = 730 [nm]$^{(b)}$	λ_{max} = 850 [nm]$^{(b)}$
1.	$0{,}8648 \cdot 10^{-1}$	$0{,}8855 \cdot 10^{-1}$	$1{,}1316 \cdot 10^{-1}$
2.	$0{,}9165 \cdot 10^{-1}$	$0{,}9633 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0673 \cdot 10^{-1}$
3.	$0{,}8722 \cdot 10^{-1}$	$0{,}9150 \cdot 10^{-1}$	$0{,}9761 \cdot 10^{-1}$
4.	$1{,}2017 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0754 \cdot 10^{-1}$	$1{,}1940 \cdot 10^{-1}$
5.	$0{,}8560 \cdot 10^{-1}$	$0{,}8961 \cdot 10^{-1}$	$1{,}2050 \cdot 10^{-1}$
6.	$0{,}9041 \cdot 10^{-1}$	$1{,}1307 \cdot 10^{-1}$	$0{,}9972 \cdot 10^{-1}$
7.	$1{,}1835 \cdot 10^{-1}$	$0{,}9190 \cdot 10^{-1}$	$1{,}1407 \cdot 10^{-1}$
8.	$0{,}9652 \cdot 10^{-1}$	$0{,}8905 \cdot 10^{-1}$	$0{,}9437 \cdot 10^{-1}$
9.	$0{,}8700 \cdot 10^{-1}$	$0{,}9577 \cdot 10^{-1}$	$1{,}1608 \cdot 10^{-1}$
10.	$0{,}9380 \cdot 10^{-1}$	$1{,}1028 \cdot 10^{-1}$	$0{,}9176 \cdot 10^{-1}$
Prelucrare statistică: n = 10; P = 95 % t = 2,260	$\overline{X} = 0{,}9572 \cdot 10^{-1}$ $s = 1{,}3655 \cdot 10^{-2}$ $S_m = 4{,}3180 \cdot 10^{-3}$ $A = 1.10^{-1} \pm 4{,}3180.10^{-3}$	$\overline{X} = 0{,}9739 \cdot 10^{-1}$ $s = 9{,}8099 \cdot 10^{-3}$ $S_m = 3{,}1021 \cdot 10^{-3}$ $A = 1.10^{-1} \pm 7{,}0107.10^{-3}$	$\overline{X} = 1{,}0704 \cdot 10^{-1}$ $s = 1{,}3236 \cdot 10^{-2}$ $S_m = 4{,}1855 \cdot 10^{-3}$ $A = 1.10^{-1} \pm 9{,}4592.10^{-3}$
Ecuaţiile de regresie			
$[SiO_{2(aq)}]_{730} = 0{,}4952 \cdot [SiO_{2(aq)}]_{760} + 0{,}4622;\ R^2 = 0{,}7840$ (III.10)			
$[SiO_{2(aq)}]_{850} = -0{,}3085 \cdot [SiO_{2(aq)}]_{760} + 1{,}3626;\ R^2 = 0{,}5366$ (III.11)			
$[SiO_{2(aq)}]_{730} = -0{,}5982 \cdot [SiO_{2(aq)}]_{850} + 1{,}6127;\ R^2 = 0{,}5666$ (III.12)			

$\overline{X}$ -media aritmetică a determinărilor; s – eroarea medie pătratică (deviaţia standard); S_m – eroarea medie pătratică a mediilor; A – rezultatul final; t – criteriul Student. Analist: *D. Bulgariu* (a) şi *L. Dragomir* (b).

Determinările spectrofotometrice efectuate asupra soluţiilor de acid silicomolibdenic au pus în evidenţă faptul că lungimea de undă a maximului de absorbţie variază între 710÷810 nm, în funcţie de stadiul procesului de reducere. Valoarea raportului Mo(V) / Mo(VI) variază între 1 / 3 (în complexul redus III) şi 1/1 (în complexul redus IV). În ultimul caz, valoarea corespunde unui consum de sulfit de cca 4 echivalenţi-gram la reducerea complexului α-silicomolibdenic. În complexul redus V, cel mai probabil, valoarea raportului Mo(V)/Mo(VI) variază între 2/3 şi 1/1, cu toate că datele experimentale indică un consum de sulfit de cca 4,50÷4,75 echivalenţi-gram.

Rezultatele experimentale prezentate în *tabelul III.14* indică existenţa unei corelaţii evidente între gradul de reducere a complexului silicomolibdenic şi

precizia determinărilor analitice. Comparând rezultatele proprii cu cele existente în literatură, am considerat că lungimea de undă optimă pentru efectuarea determinărilor este cea corespunzătoare celui de al doilea maxim din spectrul de absorbţie al complexului silicomolibdenic redus IV (*figura III.16*; *tabelul III.15*). Pentru siguranţa determinărilor, s-a procedat la trasarea preliminară a spectrului de absorbţiei pentru soluţiile de lucru, ceea ce a permis determinarea cu suficientă de precizie a valorilor pentru $\lambda_{max.}$.

Evaluarea critică a rezultatelor experimentale obţinute au evidenţiat câteva aspecte importante din punct de vedere analitic:

(1) La aplicarea metodei spectrofotometrice pentru determinarea silicei şi la interpretarea rezultatelor obţinute prin această metodă, este esenţial să se ţină cont de factorii care pot influenţa echilibrul dintre speciile monomere şi dimere ale acidului silicic în condiţiile experimentale respective, deoarece gradul de complexare a silicei dizolvate cu anionul molibdat este determinat de valoarea raportului $[SiO_{2(monomer)}]$ / $[SiO_{2(dimer)}]$.

(2) Dependenţa dintre $[H_4SiO_{4(aq)}]$ şi $[H_6Si_2O_{7(aq)}]$ are doar caracter particular, iar limitele de aplicabilitate ale acestei aproximaţii şi corecţiile operate asupra rezultatelor experimentale, trebuie aplicate cu o anumită prudenţă.

(3) Lungimea de undă optimă la determinarea spectrofotometrică a silicei solubilizate este cea corespunzătoare complexului silicomolibdenic redus IV (care corespunde celui de al doilea maxim din spectrul de absorbţie al complexului silicomolibdenic redus). Pentru siguranţa determinărilor este necesară trasarea preliminară a spectrului de absorbţiei pentru soluţiile de lucru, ceea ce permite determinarea cu suficientă de precizie a valorilor pentru $\lambda_{max.}$.

(4) Prin metodele spectrofotometrice uzuale se pot determina doar fracţiunile de acid silicic existente în soluţie sub formă monomeră. Prin metoda gravimetrică se determină cantitatea totală de silice din soluţie (suma formelor monomere şi dimere, respectiv coloidale).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.4. ANALIZA PRIN DIFRACŢIE CU RAZE X

III.4-1. Metodologia generală de lucru

Determinarea compoziţiei mineralogice a tufurilor vulcanice şi diferenţierea cât mai precisă a tipurilor şi varietăţilor de zeoliţi din compoziţia tufurilor vulcanice constituie una dintre problemele dificil de realizat practic. Relevanţa analitică a rezultatelor experimentale obţinute prin tehnicile analitice, frecvent utilizate în analizele mineralogico-petrografice, este dependentă de potenţialul analitic al metodelor utilizate, condiţiile experimentale, calitatea etaloanelor şi materialelor de referinţă utilizate etc. Acest lucru face extrem de dificilă compararea şi corelarea rezultatelor obţinute de diferiţi cercetători (*T.Wessels et al., 1999; J.Faber şi T.Fawcett, 2002; I.Szolóki et al., 2002).*

În prezent, există o vastă literatură referitoare la potenţialul aplicativ al metodelor de analiză prin difracţie cu raze X la studiul sistemelor minerale: analize calitative şi cantitative, studii de structură (distribuţia atomilor în reţelele cristaline ale mineralelor, determinarea parametrilor celulei elementare, stabilirea gradului de ordonare a reţelelor etc.), controlul analitic al altor metode incluse în strategiile experimentale etc. (*M.E.Lipschutz et al., 1999*). Problema determinării şi diferenţierii zeoliţilor prin difracţie cu raze X a constituit de asemenea obiectul unui număr relativ mare de studii, în literatura de specialitate fiind descrise numeroase procedee experimentale care pot fi utilizate în acest scop (*D.S. Koizumi şi R.Kiriyama, 1954; G.Calas et al., 1987; G.Calas şi F.C.Howthorne, 1988; R.W.T.Wilkins et al., 1974; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; L.D.Whitting şi W.R.Allardice, 1986; T.Armbruster şi T.Köhler, 1991; 1993; O.G.Petrov, 1993; N.H.Turner, 2000).*

Microscopia optică şi analizele prin difracţie cu raze X, efectuate după metodele curente, nu pot preciza prezenţa exclusivă a clinoptilolitului sau heulanditului, respectiv prezenţa lor simultană într-o probă de tuf vulcanic. În analizele efectuate, pe lângă analizele prin difracţie cu raze X, noi am procedat la determinarea unor proprietăţi specifice mineralelor zeolitice (capacitatea de schimb cationic şi de adsorbţie, proprietăţile acido-bazice Brönsted şi Lewis, stabilitatea termică şi funcţională etc.), astfel încât, prin corelarea rezultatelor obţinute, să se poată estima cu o precizie satisfăcătoare tipurile şi varietăţile de zeoliţii prezenţi în probele de tufuri vulcanice studiate. Strategia experimentală aplicată de noi la determinarea mineralelor din tufurile vulcanice zeolitice este prezentată în *figura III.17.*

Metodele utilizate la efectuarea analizelor prin difracţie cu raze X: (**1**) metoda pulberilor: aparat de difracţie cu raze X tip „DRON-2.0"; condiţii de lucru:

radiaţiile CuK_α (filtru Ni), CoK_α (filtru Fe), FeK_α (filtru Mn), CrK_α (filtru V) şi MoK_α (filtru Zr); tensiunea de accelerare:10÷100 kV; curentul de alimentare a anodului:10÷100 mA; constanta de timp 1 sec.; limita de măsurare: 2.10^3 imp. / s; viteza contorului: (1÷2) °/ min.; viteza benzii de hârtie 720 mm / oră; intervalul unghiular de înregistrare $2\theta = (5 \div 60)^o$; diametrul camerelor de înregistrare: $\varnothing_1$ = 57,3 mm şi $\varnothing_2$ =114,6 mm; poziţiile picurilor de difracţie s-au măsurat la 1/2 din înălţimea picului, luată la 3/2 din înălţimea acestuia; această metodă a fost aplicată în variantele Bragg-Brentano şi Debye-Scherrer; (**2**) metoda cristalului rotitor: aparat de raze X model "Nicolet-10.P".

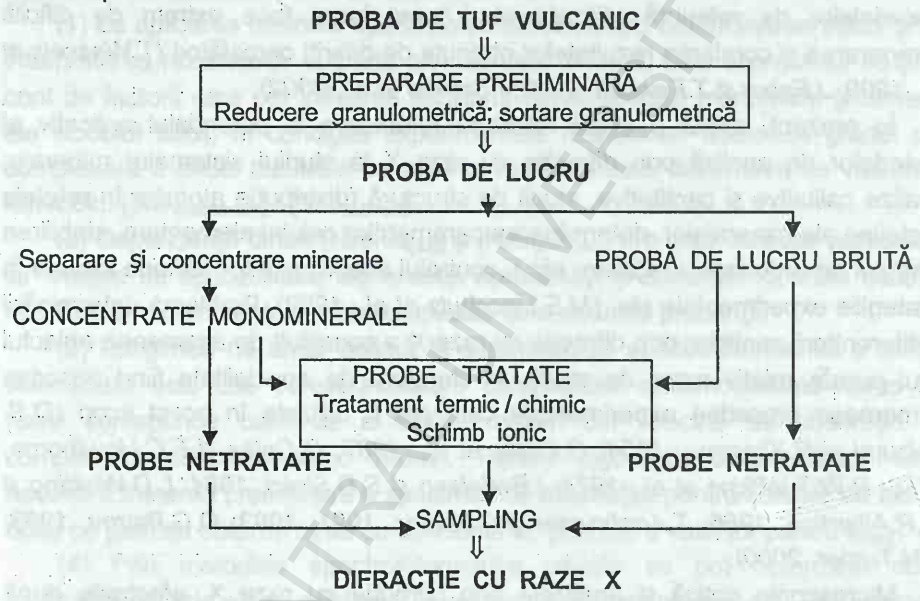


Figura III.17. Strategia experimentală utilizată la determinarea mineralelor din tufurile vulcanice prin difracţie cu raze X *(D.Bulgariu, 2000).*

Pregătirea eşantioanelor de tuf pentru analiză. Eşantioanele de tuf vulcanic au fost supuse unui tratament preliminar, care a constat în mărunţirea rocii şi sortarea granulometrică a materialului mărunţit. Pentru lucru s-au reţinut 2÷4 fracţiuni granulometrice. Aproximativ 2/3 din greutatea fiecărei probe de lucru a fost utilizată la obţinerea concentratelor monominerale, iar cca 1/4 din greutatea probelor (atât tuful vulcanic brut, cât şi fracţiunile monominerale separate) au fost supuse unor tratamente fizico-chimice (încălzire la diferite temperaturi, saturare cu cationi specifici, tratare cu soluţii de reactivi etc.) cu scopul de elimina anumite impurităţi din probele de lucru sau / şi pentru a se realiza diferenţierea în spectrele de difracţie a mineralelor cu structuri similare.

Tabelul III.16. Mineralele zeolitice utilizate ca etaloane în analizele prin difracţie cu raze X, spectroscopie în infraroşu şi în analizele termice diferenţiale.

Mineral	Proba	Localizarea probei; observaţii
ANALCIM	MZ-47	Brad-Valea Arsului, jud. Hunedoara; din golurile andezitelor cu hornblendă, asociat cu: chabazit, stilbit, apatit şi gyrolit. Zeolit : în rocă = 42 %; în proba de lucru = 96,35 %.
	SZ-41	Pârâul Meteoru-Nereju, jud. Vrancea; din tuf dacitic, mediu poros, vitroclastic; asociat cu: sticlă vulcanică, cuarţ, plagioclazi, amfiboli, piroxeni, clinoptilolit şi calcit. Zeolit : în rocă = 67 %; în proba de lucru = 98,15 %.
NATROLIT	MZ-6	Rupea - jud. Braşov; asociat cu: mezolit, silice, clorit şi calcit. Zeolit : în rocă = 36,40 %; în proba de lucru = 95,81 %.
MEZOLIT	MZ-35	Poieniţa-Valea Iepii, Munţii Metaliferi; din bazalte amigdaloide; asociat cu : laumontit, stilbit, clorit, calcit, silice şi limonit. Zeolit: în rocă = 38,24 %; în proba de lucru = 94,76 %.
CHABAZIT	MZ-51	Brad-Valea Arsului, jud. Hunedoara; din golurile andezitelor cu hornblendă; asociat cu: stilbit, analcim, calcit, apofilit, gyrolit, pirită şi calcopirită. Zeolit: în rocă = 32,94 %; în proba de lucru = 97,10 %.
LAUMONTIT	MZ-28	Brad-Luncoiul de Jos, jud. Hunedoara; din golurile andezitelor cu hornblendă; asociat cu: mezolit, stilbit, cuarţ, calcit, clorit şi pirită. Zeolit: în rocă = 54,30 %; în proba de lucru = 98,65 %.
STILBIT	MZ-57	Brad-Luncoiul de Jos, jud. Hunedoara; din andezitele cu hipersten; asociat cu: analcim, laumontit, silice, clorit, calcit şi pirită. Zeolit: în rocă = 57,45 %; în proba de lucru = 98,70 %.
MORDENIT	MZ-54	Poieniţa-Valea Iepii, Munţii Metaliferi ; din bazaltele amigdaloide; asociat cu: stilbit, clorit, opal şi calcit. Zeolit: în rocă = 32,00 %; în proba de lucru = 95,65 %.
	MZ-23	Hăţăgani-Valea Răcaşului, Munţii Metaliferi; din bazalte amigdaloide; asociat cu: stilbit, heulandit, clorit, opal şi calcit. Zeolit: în rocă = 39,25 %; în proba de lucru = 94,10 %.
HEULANDIT	MZ-26	Poieniţa-Valea Iepii, Munţii Metaliferi; din bazalte amigdaloide. Monomineral.
	MZ-19	Poiana Aiudului, Munţii Trascău; din aglomeratele andezitice; asociat cu: stilbit, laumontit, clorit, silice şi calcit. Zeolit: în rocă = 64,85 %; în proba de lucru = 98,63 %.
	S.Z-11	Dăbâca-Pîglişa-Stoiana, jud. Cluj; din Complexul Tufului de Dej, dacitic, mediu poros, vitrocristaloclastic. Zeolit: în rocă = 22,18 %; în proba de lucru = 93,25 %.
	SZ-28	Dej-Ciceu, jud. Cluj; din Complexul Tufului de Dej, riolitic, compact, vitrocristaloclastic. Zeolit: în rocă = 19,78%; în proba de lucru = 92,71 %.
CLINOPTILOLIT	SZ-68	Perşani-Racoş, jud. Braşov; din tuf riodacitic, cristalovitroclastic, compact. Zeolit: în rocă = 67,55 %; în proba de lucru = 95,15 %.
	SZ-55	Mirşid-Ortelec, jud. Sălaj; din Complexul Tufului de Dej, riodacitic, mediu poros, vitrocristaloclastic. Zeolit: în rocă = 80,35 %; în proba de lucru = 98,62 %.
	SZ-11	Dăbâca-Pîglişa-Stoiana, jud. Cluj; din Complexul Tufului de Dej, dacitic, mediu poros, vitrocristaloclastic. Zeolit: în rocă = 72,49 %; în proba de lucru = 95,22 %.
	SZ-28	Dej-Ciceu, jud. Cluj; din Complexul Tufului de Dej, riolitic, compact, vitroclastic. Zeolit: în rocă = 56,83 %; în proba de lucru = 98,80 %.

BCU IASI / CENTRUL DE DOCUMENTARE

Tabelul III.17. Formulele cristalochimice ale zeoliţilor utilizaţi ca etalon în analizele prin difracţie cu raze X, spectroscopie de infraroşu şi în analizele termice diferenţiale.

Zeolit	Proba	Formula cristalochimică
ANALCIM	MZ-47	$(Na_{0,617}K_{0,007}Ca_{0,284})_{0,908}[Al_{0,937}Si_{1,998}O_6].1,020\ H_2O$
	SZ-41	$(Na_{0,828}K_{0,009}Ca_{0,016})_{0,853}Fe_{0,020}[Al_{0,856}Si_{2,116}O_6].1,012\ H_2O$
NATROLIT	MZ-6	$(Na_{1,891}K_{0,044}Ca_{0,051}Mg_{0,011})_{1,946}[Al_{1,897}Si_{2,985}O_{10}].2,021\ H_2O$
MEZOLIT	MZ-35	$(Na_{2,292}K_{0,034}Ca_{1,968}Mg_{0,061})_{4,355}Fe_{0,023}[Al_{5,774}Si_{9,054}O_{30}].8,223H_2O$
CHABAZIT	MZ-51	$(Na_{0,297}K_{0,077}Ca_{0,788}Mg_{0,036})_{1,198}Fe_{0,027}[Al_{1,700}Si_{4,198}O_{12}].4,963H_2O$
LAUMONTIT	MZ-28	$(Na_{0,010}K_{0,020}Ca_{0,998}Mg_{0,016})_{1,044}Fe_{0,012}[Al_{1,954}Si_{4,009}O_{12}].3,605\ H_2O$
STILBIT	MZ-57	$(Na_{0,998}K_{0,029}Ca_{3,684}Mg_{0,055})_{4,766}[Al_{8,549}Si_{27,461}O_{72}].25,641\ H_2O$
MORDENIT	MZ-54	$(Na_{0,851}K_{0,018}Ca_{0,584}Mg_{0,060})_{1,513}Fe_{0,116}[Al_{2,144}Si_{9,762}O_{24}].6,584\ H_2O$
	MZ-23	$(Na_{0,898}K_{0,110}Ca_{0,361}Mg_{0,010})_{1,379}[Al_{2,296}Si_{9,838}O_{24}].4,793\ H_2O$
HEULANDIT	MZ-26	$(Na_{0,287}K_{0,450}Ca_{1,268}Mg_{0,500})_{2,505}Fe_{0,144}[Al_{4,031}Si_{13,798}O_{36}].11,521\ H_2O$
	MZ-19	$(Na_{0,471}K_{0,478}Ca_{1,731}Mg_{0,431})_{3,111}Fe_{0,123}[Al_{4,199}Si_{13,439}O_{36}].11,438\ H_2O$
	SZ-11	$(Na_{0,772}K_{0,280}Ca_{1,698}Mg_{0,058})_{2,808}[Al_{4,111}Si_{13,774}O_{36}].11,995\ H_2O$
	SZ-28	$(Na_{0,175}K_{0,294}Ca_{1,117}Mg_{0,556})_{2,142}Fe_{0,040}[Al_{4,184}Si_{13,876}O_{36}].11,303\ H_2O$
CLINOPTILOLIT	SZ-68	$(Na_{0,286}K_{0,986}Ca_{0,767}Mg_{0,372})_{2,411}Fe_{0,099}[Al_{3,325}Si_{14,543}O_{36}].11,109\ H_2O$
	SZ-55	$(Na_{0,201}K_{0,900}Ca_{0,942}Mg_{0,481})_{2,524}Fe_{0,197}[Al_{3,441}Si_{14,283}O_{36}].11,907\ H_2O$
	SZ-11	$(Na_{0,901}K_{0,453}Ca_{0,656}Mg_{0,160})_{2,170}Fe_{0,165}[Al_{3,245}Si_{14,694}O_{36}].7,723\ H_2O$
	SZ-28	$(Na_{0,503}K_{0,807}Ca_{0,748}Mg_{0,329})_{2,387}Fe_{0,126}[Al_{3,266}Si_{14,588}O_{36}].10,010\ H_2O$

Numărul atomilor de oxigen la care s-a făcut normarea: analcim – 6 atomi; natrolit – 10 atomi; mezolit – 30 atomi; chabazit – 12 atomi; laumontit – 12 atomi; stilbit – 72 atomi; mordenit – 24 atomi; heulandit şi clinoptilolit – 36 atomi.

Probele de lucru au fost mojarate cca 30 minute în mojar de agat sub alcool etilic absolut (sau acetonă), până la o granulaţie de 30÷40 mμ, pentru analizele calitative, şi < 10 mμ, pentru analizele cantitative. Granulaţia probelor de lucru a fost riguros controlată pentru a se evita apariţia fenomenelor de dispersie a radiaţiei difractate (în cazul probelor cu granulaţii mai mari) şi a fenomenelor de amorfizare a probelor (în cazul probelor cu granulaţii mai mici).

III.4-2. Analiza calitativă

III.4-2.1. Metodologia de lucru

Interpretarea spectrelor de raze X şi difractogramelor este relativ simplă şi constă în identificarea liniilor analitice (valorile d / n şi intensităţile acestora) din spectrele probelor analizate, lucru care se realizează de obicei prin comparare cu o bază de date, etaloane sau cu ajutorul unor relaţii semiempirice. În sistemele minerale complexe, cum este cazul zeoliţilor naturali, acest mod de interpretare a spectrelor de raze X este ceva mai complicat, iar rezultatele obţinute nu au totdeauna acurateţea dorită.

În scop calitativ, probele de lucru au fost analizate în condiţii similare celor specificate de cataloagele şi atlasele consultate (ASTM; catalogul Hanawald;

catalogul Miheev etc.). Certificarea prezenţei zeoliţilor în probele de tuf vulcanic s-a făcut prin compararea difractogramelor obţinute pe probele de lucru cu cele obţinute pe monocristale de zeoliţi naturali sau zeoliti sintetici analogi, respectiv cu datele similare existente în literatura de specialitate (*anexa 5*). În *tabelele III.16* şi *III.17* sunt prezentate mineralele zeolitice utilizate drept etaloane şi formulele cristalochimice ale acestora, iar în *tabelul III.18* sunt prezentate rezultatele analizei röentgenografice pentru probele de zeoliţi etalon.

Tabelul III.18. Analiza röentgenografică a zeoliţilor utilizaţi ca etalon la difracţia cu raze X, analiza spectrală în infraroşu şi analiza termică.

Analcim		Chabazit		Clinoptilolit		Heulandit		Mordenit		Laumontit		Natrolit	
d/n	I	d/n	I	d / n	I	d / n	I	d / n	I	d / n	I	d / n	I
6,28	5	9,35	10	10,32	5	9,78	6	8,25	10	10,06	9	6,71	8
5,85	9	7,02	5	8,98	10	8,87	8	6,51	8	9,61	10	6,11	7
5,60	9	6,27	1	8,10	7	7,76	3	5,70	7	7,55	3	4,97	2
4,91	4	5,47	4	6,73	5	6,85	3	4,45	7	6,90	3	4,51	6
3,83	6	5,11	5	5,71	2	5,22	5	3,87	10	6,44	8	4,19	5
3,45	10	4,83	5	5,24	9	4,67	2	3,79	2	5,21	4	3,24	10
3,27	3	4,32	9	4,65	3	3,98	10	3,40	3	4,76	3	2,90	2
2,91	10	3,86	2	4,36	8	3,40	6	3,27	8	4,63	5	2,82	10
2,82	2	3,63	2	3,96	10	3,24	2	2,81	4	4,10	10	2,65	6
2,70	5	3,47	1	3,74	2	3,20	3	2,70	2	3,97	5	2,53	8
2,53	4	3,24	2	3,50	1	3,15	2	2,58	3	3,70	3	2,48	7
2,42	3	2,91	10	3,43	7	2,97	10	2,51	1	3,60	9	2,41	3
2,25	6	2,60	4	3,32	3	2,82	8	2,10	5	3,32	3	2,25	8
1,91	8	2,51	8	3,19	5	2,73	8	1,97	8	3,20	3	2,03	3
1,88	4	2,34	3	3,11	4	2,60	3	1,85	6	3,05	2	1,97	6
1,76	9	2,11	4	2,95	9	2,12	2	1,80	5	2,96	7	1,84	8
1,70	4	1,89	2	2,82	8	1,95	8	1,65	2	2,85	5	1,60	4
1,67	3	1,85	1	2,75	3	1,79	8	1,59	4	2,80	6	1,56	4
1,61	5	1,83	8	2,69	3	1,71	6	1,52	3	2,66	5	1,51	7
1,49	4	1,77	4	2,52	3	1,66	5	1,50	2	2,55	3	1,45	8
1,45	2	1,71	1	2,44	6	1,60	3	-	-	2,40	8	1,41	3
1,42	7	1,66	5	2,30	3	1,49	7	-	-	2,32	4	1,38	6
1,35	2	1,62	2	2,08	4	1,36	8	-	-	2,26	2	1,33	3
1,33	8	1,55	6	1,95	5	1,24	7	-	-	2,20	9	1,28	5
1,29	3	1,51	4	1,79	4	1,17	5	-	-	2,11	3	1,22	8
1,27	6	1,44	5	1,61	5	1,27	5	-	-	1,65	9	1,12	5
1,21	8	1,31	5	1,57	6	1,15	4	-	-	1,57	6	-	-

Metoda pulberilor (varianta Straumanis); aparat: DRON-2.0; radiaţie FeK_α (filtru Mn); 35 kV; 20 mA; timp de expunere: 4 ore; diametrul camerei $\varnothing_2$ = 114,6 mm.

Pentru diferenţierea certă a zeoliţilor, feldspaţilor, polimorfilor silicei sau a mineralelor argiloase, s-a procedat la analiza probelor de tuf vulcanic pretratate şi / sau la analiza concentratelor monominerale obţinute prin fracţionarea probei de tuf vulcanic. Pretratamentul a constat în: saturarea cu diferiţi cationi (Na^+; K^+;

Ca^{2+}; Mg^{2+} etc.); tratarea cu lichide organice polare (etilenglicool ş.a.); tratament chimic acid (HCl; H_2SO_4; amestecuri de acizi minerali), alcalin (NH_4OH; NaOH; KOH etc.) sau soluţii saline; tratament termic (cu sau fără un tratament chimic prealabil) la temperaturi determinate prin analize termice diferenţiale; analiza probelor de tuf sub formă de preparate orientate.

Tabelul III.19. Conţinuturile de zeoliţi [%, grav.] şi capacităţile de schimb cationic [miliechiv.g / 100 g] pentru câteva tufuri vulcanice din România (*D.Bulgariu, 2000*).

Proba / Specificaţie		A.3-10	A.3-17	B.2-8	B.8-26	B.11-35	C.3-22	D.6-14	E.5-5	N.17-10	N.22-7
Total zeoliţi		28,25	41,75	46,30	33,60	39,70	64,29	69,10	31,81	26,75	54,00
Clinoptilolit		20,20	29,28	37,85	31,00	38,45	50,44	54,28	23,65	6,15	12,64
Heulandit		-	1,37	8,45	2,60	1,25	10,35	12,70	5,15	2,30	3,11
Mordenit		1,80	2,60	-	-	-	-	2,12	1,47	-	-
Analcim		6,25	8,50	-	-	-	3,50	-	1,59	18,30	38,25
CSC	Na^+	23,71	30,10	10,89	7,91	16,39	53,68	6,66	5,78	50,72	81,15
	K^+	11,48	12,76	13,07	16,22	10,55	26,84	48,59	18,71	5,13	8,20
	Ca^{2+}	35,10	59,08	77,17	41,22	52,81	60,14	91,67	45,59	42,38	67,80
	Mg^{2+}	0,93	2,51	1,48	2,13	6,35	7,33	5,80	2,92	3,94	6,30
	CTSC	71,22	104,4	102,48	73,43	86,10	147,99	152,72	72,78	102,2	163,4

A.3-10 şi *A.3-17*: tuf de Sărmăşel (Colina Iris, jud.Cluj). *B.2-8*: tuf de Borşa-Apahida; *B.8-26* - tuf de Hădăreni; *B.11-35* - tuf de Ghiriş (Cojocna, jud. Cluj). *C.3-22*: tuf de Dej (Pâglişa–Stoiana-Dăbâca, jud. Cluj Napoca). *D.6-14*: tuf de Dej (Mirşid-Ortelec, jud. Sălaj). *E.5-5*: tuf de Benesat-Valea Chioarului (jud. Maramureş). *N.17-10* şi *N.22-7*: tuf de Nereju (Pârâul Meteoru-Nereju, jud. Vrancea). Localizarea geografică a probelor – *anexa 1*. Petrografia, mineralogia şi chimismul probelor – *capitolul IV*. Analizele au fost efectuate pe fracţiunile granulometrice 0,100÷0,071 mm. Condiţii de lucru: metoda pulberilor (varianta Straumanis); aparat: DRON-2.0; radiaţie FeK_α (filtru Mn); 35 kV; 20 mA; expunere: 4 ore; diametrul camerei $\varnothing_1$=57,3 mm. CSC - capacitatea de schimb cationic; CTSC - capacitatea totală de schimb cationic [mE_g / 100 g]. Analist: *D.Bulgariu*.

III.4-2.2. Diferenţierea tipurilor de zeoliţi din tufurile vulcanice

De multe ori determinarea capacităţii de schimb ionic sau tratamentele chimice nu sunt suficiente pentru a diferenţia clar clinoptilolitul de heulandit. În majoritatea tufurilor vulcanice zeolitice din România, clinoptilolitul este prezent sub cele trei forme: Na-, K- şi Ca-clinoptilolit şi apare în mod constant asociat cu heulanditul (*I.Bedelean, 1972; F.Popescu et al., 1975; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Bengeanu et al., 1983; A.Bărbat et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; L.Literat, 1983; L.Ghergari et al., 1991*). La determinarea capacităţii de schimb ionic, în cazul prezenţei heulanditului, cationul de schimb este Ca^{2+}, iar în cazul clinoptilolitului K^+, ceea ce nu exclude însă Na^+ şi Ca^{2+} *(M.Bengeanu et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; Al.Marton şi A.Bărbat, 1989)*.

Tabelul III.20. Analiza röentgenografică a probei de tuf vulcanic zeolitic B.2-8 (tuf de Borşa-Apahida, perimetrul Cojocna; fracţiunea granulometrică 0,100÷0,071 mm) pretratată termic şi chimic.

Specificaţii / Proba		[%, grav.] zeoliţi	CTSC [mechiv.g/100 g]	I_{Clp}		I_{Heu}
				d/n=9,24	d/n=4,03	d/n=3,93
B.2-8 (brută)		46,30	102,61	6	10	6
B.2-8 / 17 (brută)		97,53	184,76	8	10	5
Tratament termic	300°C	-	197,32	5	10	3
	450°C	-	112,37	4	9	1
	650°C	-	85,02	4	6	0
	800°C	-	-	2	3	0
	900°C	-	-	0	1	0
	1000°C	-	-	0	0	0
Tratament chimic (H_2SO_4)	2 N	-	171,05	5	9	4
	4 N	-	147,41	4	6	2
	6 N	-	93,18	3	5	1
	8 N	-	-	2	4	1

I_{Clp} – intensitatea liniilor de difracţie pentru clinoptilolit; I_{Heu} – intensitatea liniilor de difracţie pentru heulandit; CTSC – capacitatea totală de schimb cationic. Tratamentul termic: 2 ore; la derivatograf. Tratamentul chimic: temperatura (28-34)°C timp de 10 zile. Condiţii experimentale – v. *tabelul III.19.* Analist: *D.Bulgariu.*

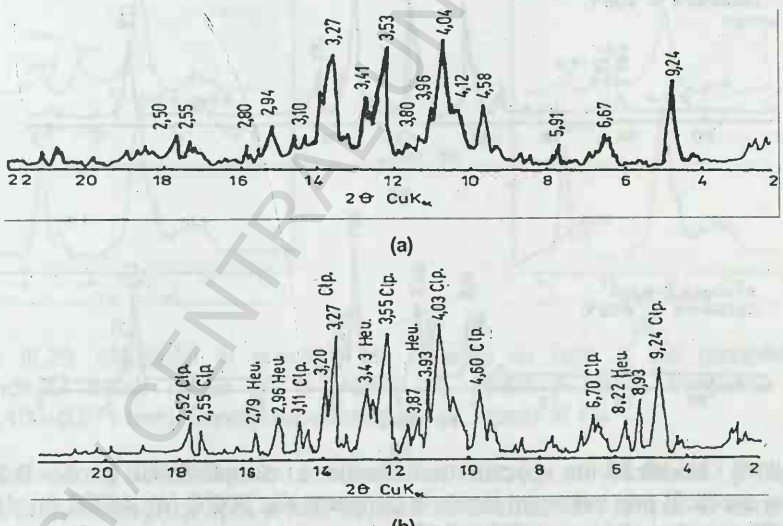


Figura III.18. Spectrele de difracţie ale probei de tuf vulcanic B.2-8 (fracţiunea granulometrică 0,100-0,071 mm) (**a**) şi a fracţiunii zeolitice – proba B.2-8/17 (**b**). Analist : *T.Marin.* Condiţii experimentale – v. *tabelul III.19.*

În *tabelul III.19* sunt prezentate conţinuturile de zeoliţi şi valorile capacităţilor de schimb cationic pentru câteva tufuri vulcanice zeolitice din România, iar în *figura III.18* sunt prezentate spectrele de difracţie cu raze X pentru o probă de tuf

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

vulcanic brut (proba B.2-8; tuf de Borşa-Apahida, perimetrul Cojocna) şi spectrul de difracţie cu raze X pentru fracţiunea zeolitică (proba B.2-8/17) obţinută prin separare şi concentrare din proba de tuf brută. Datele experimentale prezentate în *tabelul III.20* şi rezultatele analizelor röentgenografice efectuate, atât pe probele de tuf brute, cât şi pe fracţiunile zeolitice separate din acestea (*figura III.18*), nu permit identificarea cu suficientă precizie a tipurilor şi a formelor sub care aceştia sunt prezenţi în probele de tuf analizate. De asemenea, estimările cantitative bazate pe aceste date sunt afectate erori relativ mari.

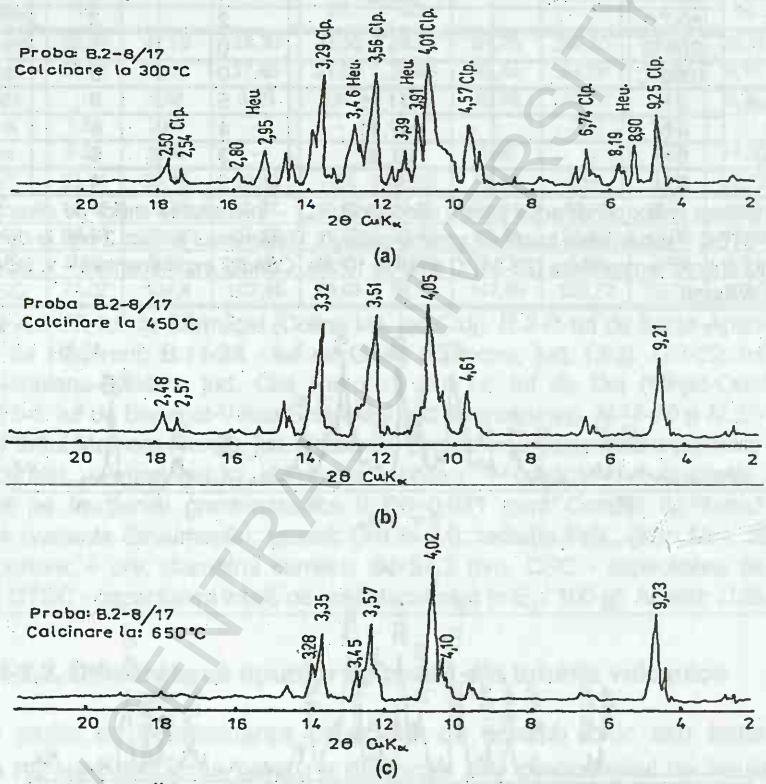


Figura III.19. Modificări în spectrul de difracţie a clinoptilolitului (proba B.2-8/17, fracţiunea zeolitică) prin tratament termic la temperaturile: 300°C (a); 450°C (b) şi 650°C (c). Condiţii experimentale – v. *tabelul III.19.*

Utilizarea unor strategii experimentale care combină analiza prin difracţie cu raze X cu analiza termică diferenţială şi spectroscopia de absorbţie în infraroşu oferă una dintre soluţiile posibile pentru realizarea diferenţierii zeoliţilor prezenţi într-o probă de tuf vulcanic (în special diferenţierea clinoptilolitului de heulandit) şi, pe de altă parte, se pot face estimări cantitative cu o precizie satisfăcătoare din punct de vedere analitic.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Procedeul experimental aplicat de noi are la bază diferenţa de stabilitate termică şi chimică dintre heulandit şi clinoptilolit, respectiv dintre formele modificate prin schimb ionic ale clinoptilolitului. Modificările provocate prin aceste tratamente la nivelul structurii şi compoziţiei zeoliţilor se reflectă în spectrele de difracţie cu raze X. De asemenea, s-a avut în vedere faptul că tratamentele termice / chimice produc modificări importante ale capacităţii de schimb cationic şi de adsorbţie a tufurilor vulcanice, modificări care pot fi exploatate în scop analitic (*I.A.Belytski et al., 1972; I.Bedelean, 1972; K.S.Ahmedov, 1974; I.Roman et al., 1983; M.Bengeanu et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.H. Annaghiev, 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; O.G.Petrov, 1993; K.D.Mondale et al., 1995; A.Alberti et al., 1996; D.Zhao et al., 1998; J.Li et al., 2000; D. Bulgariu, 2000; 2002; Ath. Godelitsas şi Th. Armbruster, 2003*).

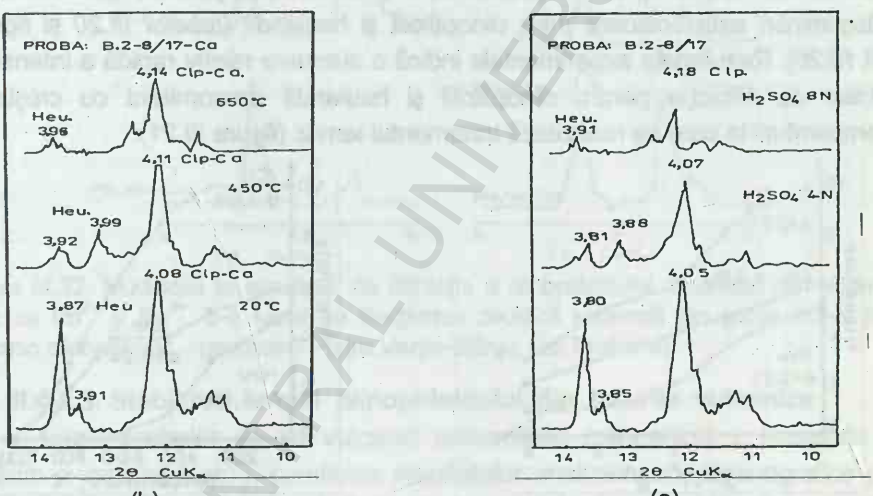


Figura III.20. Modificări în spectrele de difracţie cu raze X ale clinoptilolitului şi heulanditului trataţi termic (**a**) şi chimic (**b**). Proba B.2-8/17, fracţiunea zeolitică ($Ø_1$=0,100÷0,071 mm). Condiţii experimentale – v. *tabelul III.19.*

Probele de tuf vulcanic au fost tratate chimic (cu soluţii de HCl şi H_2SO_4, de diferite concentraţii) şi apoi a fost supuse unui tratament termic la temperaturile corespunzătoare maximelor de pe curbele DTA ale clinoptilolitului, heulanditului, analcimului şi mordenitului. După aplicarea pretratamentelor, probele de tuf vulcanic au fost supuse analizei prin difracţie cu raze X. În *tabelul III.20* sunt prezentate rezultatele analizelor röentgenografice efectuate pe o probă de tuf vulcanic brută şi pe fracţiunea zeolitică separată din aceasta (probele B.2-8 şi B.2-8/17; tuf de Borşa-Apahida; perimetrul Cojocna), ambele probe fiind supuse în prealabil tratamentelor termice şi chimice. În *figurile III.19 şi III.20* sunt

prezentate spectrele de difracţie cu raze X ale probelor B.2-8 şi B.2-8 / 17 tratate termic şi chimic (cu soluţii de H_2SO_4 de diferite concentraţii).

Structura cristalină a heulanditului este stabilă până la temperaturi de 400-450°C, în timp ce structura clinoptilolitului rezistă la temperaturi mai ridicate, ale căror valori sunt funcţie de forma sa: clinoptilolitul calcic este stabil până la cca 500°C, iar clinoptilolitul alcalin este stabil până la cca 700 °C (*R.Koizumi, 1953; M.Koizumi şi R.Kiriyama, 1954; I.A.Belytskii et al., 1972; K.S.Ahmedov, 1974; L.B.Sand şi F.A.Mumpton, 1976; K.Koyama şi Y.Takeuchi, 1977; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.H.Anaghiev, 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; Th. Armbruster şi M.E.Günter, 1991; 1993; D.Bulgariu, 2000; 2002*). Analiza röentgenografică a probelor de tuf vulcanic încălzite la temperaturile de: 300°C; 450°C; 650°C; 800°C; 900°C şi 1000°C, timp de 2÷3 ore, permite realizarea unei discriminări satisfăcătoare între clinoptilolit şi heulandit (*tabelul III.20* şi *figurile III.19;20*). Rezultatele experimentale indică o atenuare relativ rapidă a intensităţii liniilor de difracţie pentru clinoptilolit şi heulandit concomitent cu creşterea temperaturii la care se realizează tratamentul termic (*figura III.21*).

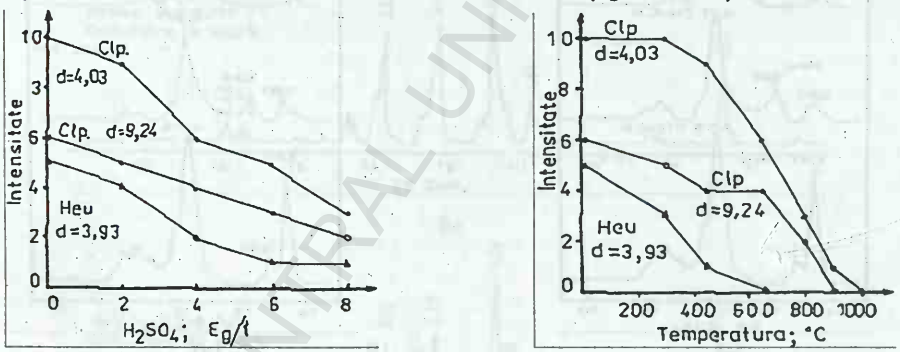


Figura III.21. Variaţia intensităţii liniilor analitice din spectrele de difracţie cu raze X pentru clinoptilolit şi heulandit la tratamente termice şi chimice (*D.Bulgariu, 2002*).

Corelarea rezultatelor analizei röentgenografice pentru probele de tuf vulcanic tratate termic cu valorile capacităţilor de schimb cationic permite: (**1**) evidenţierea relativ simplă a tipului de zeolit prezent în proba de tuf vulcanic, urmărind variaţia intensităţii liniilor caracteristice pentru fiecare zeolit în parte (*figura III.21*); (**2**) determinarea formei sub care este prezent clinoptilolitul în proba de tuf (liniile de difracţie pentru formele alcaline ale clinoptilolitului fiind vizibile până la cca 850°C, în timp ce liniile Ca-clinoptilolitului dispar aproape complet la temperaturi > 650°C); (**3**) elucidarea mecanismului de degradare termică a zeoliţilor, prin identificarea în spectrele de difracţie a modificărilor structurale şi a fazelor cristaline care se formează prin descompunerea termică.

Tabelul III.21. Determinarea formei clinoptilolitului dintr-un tuf vulcanic.

Detalii / Proba	[%, grav.] clinoptilolit				
	Total	Na-clinoptilolit	K-clinoptilolit	Ca-clinoptilolit	Mg-clinoptilolit
S.2-6 / 28	98,61	36,19	7,15	51,74	3,53
S.2-6 / 21	87,05	32,00	6,32	45,81	2,92
S.19-4 / 19	93,35	34,31	5,77	49,13	4,14

Determinările s-au efectuat pe fracţiunile zeolitice separate din probele S.2-6 şi S.19-4 (tuf vulcanic dacitic, perimetrul Piatra Verde - Slănic, jud. Prahova). Analist: *D.Bulgariu.*

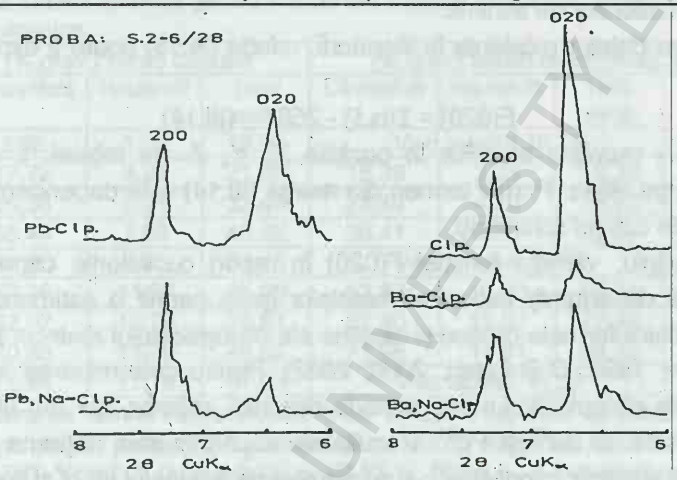


Figura III.22. Modificări în spectrele de difracţie a clinoptilolitului modificat prin schimb ionic cu Pb^{2+} şi Ba^{2+}. S-a lucrat cu fracţiunea zeolitică separată din proba S.2-6 (tuf vulcanic clinoptilolitic – perimetrul Piatra Verde-Slănic, jud. Prahova).

III.4-2.3. Stabilirea formei clinoptilolitului din tufurile vulcanice

În cazul probelor de tuf vulcanic polizeolitice (clinoptilolit ± heulandit ± analcim ± mordenit etc.), corelarea rezultatelor analizelor röentgenografice pe probele pretratate cu datele referitoare la capacităţile de absorbţie şi de schimb cationic nu conduce totdeauna la rezultate relevante şi univoce. Stabilirea formei sub care este prezent clinoptilolitul într-un tuf vulcanic este deosebit de dificil de realizat, chiar şi în cazul utilizării unor metode mai laborioase. Referitor la această problemă, nu se cunoaşte încă o metodă suficient de bine pusă la punct. Dintre metodele descrise în literatura de specialitate, cea prezentată de *O.G. Petrov (1993)* pare să conducă la rezultate satisfăcătoare. Metoda are la bază relaţia directă care se poate stabili între variaţiile celulei elementare a zeoliţilor şi capacitatea specifică de schimb ionic. Saturarea reţelelor zeolitice (în special pentru clinoptilolit şi heulandit) cu cationi ai metalelor grele (Sr^{2+}; Ba^{2+}; Pb^{2+}; Ag^{+}; Cs^{+}; Tl^{+} etc.) sau adsorbţia unor anioni voluminoşi (Br^{-}; I^{-} etc.) produce modificări sensibile ale dimensiunilor celulei elementare, care se reflectă în variaţia

intensităţii liniilor de difracţie (*H.P.Klug şi L.E.Alexander, 1974; D.L.Bish şi R.C. Reynolds, 1989; J.M.Hanchar et al., 2000*). În cazul clinoptilolitului şi heulanditului, factorul de structură corespunzător difracţiei pe planul (0k0) include contribuţia a trei termeni:

$$F(0k0) = F_f + F_w + F_c \qquad (III.13)$$

în care: F_f - contribuţia reţelei atomice; F_w - contribuţia apei zeolitice; F_c - contribuţia cationilor de schimb.

Pe baza datelor existente în literatură, relaţia (III.13) poate fi explicitată sub forma:

$$F(020) = \Sigma(n_i.f_i) - 250 \qquad (III.14)$$

în care: n_i - numărul atomilor în poziţiile X_i, Y_i, Z_i ale reţelei; f_i - factor de împrăştiere pe reţea. Primul termen din relaţia (III.14) este dependent de tipul şi cantitatea de cationi schimbaţi.

În principiu, variaţia funcţiei F(020) în raport cu valorile capacităţilor de schimb faţă de anumiţi cationi ai metalelor grele permit o estimare relativă a raportului dintre formele calcice şi alcaline ale clinoptilolitului dintr-un tuf vulcanic (*O.G.Petrov, 1993; D.Bulgariu, 2000; 2002*). Pentru determinarea formelor de existenţă ale clinoptilolitului prin metoda descrisă anterior, noi am utilizat drept cationi de schimb Ba^{2+} şi Pb^{2+}. Rezultatele experimentale obţinute pentru trei probe de tuf vulcanic clinoptilolitic sunt prezentate în *tabelul III.21* şi *figura III.22*.

III.4-3. Analiza cantitativă

La determinarea cantitativă a mineralelor din tufurile vulcanice s-a utilizat ca standard intern CaF_2 (sau NaF) şi câteva serii de etaloane proprii. Pentru prepararea etaloanelor au fost selecţionate două fracţiuni minerale (obţinute prin separarea cu lichide grele şi magnetic):

(1) un concentrat monomineral;

(2) o fracţiune minerală, cu rol de matrice, care se obţine după separarea fracţiunii monominerale din aceeaşi probă de tuf vulcanic.

Cele două fracţiuni au fost supuse unui control analitic riguros şi apoi mojarate până la granulaţia prevăzută de procedeul experimental.

Seriile de etaloane s-au obţinut prin diluţia în fază solidă a unor cantităţi bine determinate din concentratul monomineral cu matricea. Diluţia s-a efectuat în mojar de agat sub alcool etilic. În fiecare etalon preparat s-a adăugat standardul intern corespunzător unei concentraţii de 10 %. Pentru fiecare mineral dozat au fost selecţionate minim două linii analitice, în raport cu care s-au făcut ulterior determinările cantitative. În *tabelele III.22; 23* sunt prezentate datele analitice

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru etaloanele utilizate la analiza cantitativă a zeoliţilor din tufurile vulcanice. La prepararea etaloanelor, literatura de specialitate recomandă utilizarea fracţiunilor minerale care să asigure o compoziţie fazică similară paragenezei naturale a probelor de tuf vulcanic luate în lucru, pentru a se diminua la minim efectul de matrice (*H.P.Klug şi L.E.Alexander, 1974; O.G.Petrov, 1993*).

Tabelul III.22. Datele analitice pentru etaloanele utilizate în analiza cantitativă a zeoliţilor din tufurile vulcanice.

Nr. Etalon	[%,grav.] zeoliţi calculat[a]			[%,grav.] zeoliţi determinaţi prin DRX			
	Clinoptilolit	Heulandit	Total zeoliţi	Clinoptilolit	Heulandit	Total zeoliţi	Nr. de determinări
1	8,86	1,97	10,83	Vezi *tabelul III.23*			5
2	17,72	3,94	21,66	18,39	2,23	18,39	1
3	26,58	5,91	32,49	25,44	4,39	29,83	1
4	35,44	7,88	43,32	36,41	6,53	42,94	1
5	44,30	9,85	54,15	Vezi *tabelul III.23*			5
6	53,16	11,82	64,98	52,82	13,00	65,54	1
7	62,02	13,79	75,81	62,90	15,02	77,92	1
8	70,88	15,76	86,64	71,95	14,81	86,76	1
9	79,94	17,79	97,53	Vezi tabelul *III.23*			5

Pentru prepararea seriilor de etaloane s-au utilizat fracţiunea zeolitică B.2-8/17 şi matricea separate din proba B.2-8. Conţinutul de zeoliţi din proba B.2-8/17: Clp.=79,74 %; Heu. = 17,79 % şi T.Z. (total zeoliţi) = 97,53 %. [a]Calculul a fost efectuat ţinând cont de conţinutul de zeoliţi din fracţiunea zeolitică B.2-8/17 şi de raportul de amestecare a acesteia cu matricea la prepararea etaloanelor. DRX – difracţie cu raze X. Analist: *D.Bulgariu*. Condiţii experimentale – v. *tabelul III.19*.

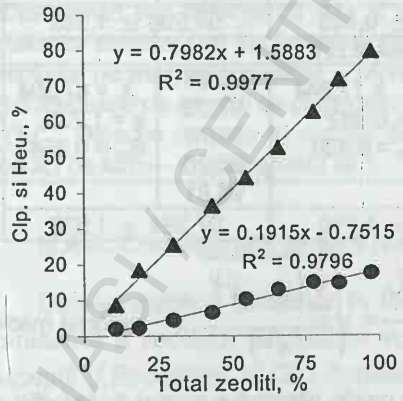


Figura III.23. Corelaţiile dintre conţinutul total de zeoliţi şi conţinuturile de clinoptilolit şi heulandit din etaloane. Notaţii: ● heulandit; ▲ clinoptilolit.

Concentraţia mineralelor în amestecurile etalon a fost determinată prin măsurarea intensităţii integrale a liniilor analitice de difracţie pentru fiecare zeolit în parte. Pentru amestecurile de două minerale utilizate de noi, raportul

intensităţilor integrale, pentru difracţia pe planul (*hkl*), în probele de referinţă ale fiecărui zeolit, $(I_i)_0$, şi intensităţile integrale corespunzătoare amestecurilor, este dat de relaţia (*D.L.Bish şi R.C.Reynolds, 1989; J.M.Hanchar et al., 2000*):

$$\frac{I_i}{(I_i)_0} = \frac{X_i.\mu_i^*}{X_i(\mu_i^* - \mu_j^*) + \mu_j^*} \qquad \text{(III.15)}$$

în care: μ^* – coeficienţii de absorbţie a radiaţiei X a mineralelor *i* şi *j*; *X* – fracţiile molare ale celor două minerale în amestec; $(I_i)_0$ şi I_i – intensităţile integrale ale mineralului *i* în proba de referinţă, respectiv în amestec.

Tabelul III.23. Determinarea zeoliţilor din tufurile vulcanice prin difracţie cu raze X.

Detalii / Nr. det	Clinoptilolit %,grav.	Clinoptilolit Prelucrare statistică	Heulandit %,grav.	Heulandit Prelucrare statistică	Total zeoliţi %,grav.	Total zeoliţi Prelucrare statistică
ETALON Nr. 1 (tabelul III.22)						
1.	7,24	$\overline{X}$ = 8,622	1,32	$\overline{X}$ = 2,032	8,56	$\overline{X}$ =10,654
2.	7,79	s = 1,571	1,49	s = 0,854	9,28	s = 4,423
3.	10,02	S_m = 0,702	2,69	S_m = 0,381	12,71	S_m = 0,778
4.	10,61		3,20		13,81	
5.	7,45		1,46		8,91	
A	8,622 ± 1,950		2,032 ± 1,060		10,654 ± 2,160	
ETALON Nr. 5 (tabelul III.22)						
1.	44,77	$\overline{X}$ = 4,314	10,82	$\overline{X}$ = 10,282	55,59	$\overline{X}$ = 54,596
2.	45,12	s = 0,920	9,34	s = 0,729	54,46	s = 1,127
3.	43,11	S_m = 0,411	9,70	S_m = 0,326	52,81	S_m = 0,504
4.	43,55		11,03		54,58	
5.	45,02		10,52		55,54	
A	44,314 ± 1,142		10,282 ± 0,905		54,596 ± 1,399	
ETALON Nr. 9 (tabelul III.22)						
1.	80,95	$\overline{X}$ = 79,756	18,28	$\overline{X}$ = 17,644	99,23	$\overline{X}$ = 87,394
2.	80,12	s = 0,904	16,91	s = 0,982	97,03	s = 1,239
3.	78,79	S_m = 0,404	18,94	S_m = 0,439	97,70	S_m = 0,554
4.	80,01		17,19		97,20	
5.	78,91		16,90		95,81	
A	79,756 ± 1,122		17,644 ± 1,219		97,394 ± 1,538	

$\overline{X}$ –media aritmetică a determinărilor: $\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}{n-1}}$; s – eroarea medie pătratică (deviaţia standard). $S_m = \frac{s}{\sqrt{n}}$ – eroarea medie pătratică a mediei de selecţie. n = 5 numărul de determinări. P = 95 % probabilitatea. t = 2,776 valoarea criteriului t a lui *Student*. A = $\overline{X} \pm t.S_m$. Analist: *D.Bulgariu*. Condiţii experimentale – v. *tabelul III.19*.

BIBLIOTECA UNIVERSITARĂ

Deoarece coeficienţii μ* sunt proprietăţi intrinseci ale mineralelor, relaţia (III.15) se poate rescrie simplificat în funcţie de fracţiile molare ale componenţilor amestecului. Erorile introduse prin aplicarea aproximaţiilor care stau la baza acestei metode nu alterează semnificativ precizia determinărilor (*H.P.Klug şi L.E.Alexander, 1974; J.M.Hanchar et al., 2000*).

Tabelul III.24. Determinarea zeoliţilor din tufuri vulcanice prin difracţie cu raze X şi spectroscopie de IR (rezultate experimentale – v. şi subcapitolul *III.5*).

Proba	[%,grav.] clinoptilolit	[%,grav.] heulandit	[%,grav.] mordenit	[%,grav.] analcim	Total zeoliţi [%,grav.]
B.2-8*	35,20	6,50	-	-	41,70
B.2-8**	37,85	8,45	-	-	46,30
Δ-1	2,65	1,95	-	-	4,60
B.2-8#	36,44	7.18	-	-	43,62
Δ-2	1,38	0,68	-	-	2,68
N.17-10*	7,75	4,65	-	16,62	29,02
N.17-10**	6,15	2,30	-	18,30	26,75
Δ-1	1,60	2,35	-	1,68	2,27
N.17-10#	8,05	3,78	-	17,95	29,78
Δ-2	1,90	1,48	-	0,35	3,03
E.5-5*	26,08	6,95	3,15	2,32	38,50
N.5-5**	23,65	5,15	1,47	1,59	31,86
Δ-1	2,43	0,80	1,68	0,73	6,64
E.5-5#	24,29	4,75	2,17	2,15	33,36
Δ-2	0,64	0,40	0,70	0,56	1,50

(*)Determinări prin difracţie cu raze X pe tuf vulcanic brut. (#)Valori recalculate pe baza analizelor efectuate pe fracţiunile zeolitice. (**)Valori determinate prin spectroscopie de IR efectuate pe fracţiunile zeolitice – reprezintă media determinărilor prin metodele IR-2 şi IR-3 efectuate pe 4 benzi de diagnostic (v. *paragraful III.5-4*). $\Delta_1 = [\%]^{(*)} - [\%]^{(\#)}$; $\Delta_2 = [\%]^{(**)} - [\%]^{(\#)}$. Difracţie cu raze X: condiţii de lucru – v. *tabelul III.19*. Spectroscopie de IR: condiţii de lucru – *v. subcapitolul III.5.*

III.4-4. Consideraţii asupra metodei

Datele analitice existente în literatura de specialitate, referitoare la analiza cantitativă a zeoliţilor din tufurile vulcanice de pe teritoriul României, cu câteva excepţii (*I.Bedelean, 1972; I.Bedelean, 1982; I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M. Bengeanu et al., 1983; I.Roman et al., 1983; L.Literat, 1983; R.Cosma, 1986; A. Bărbat şi Al.Marton, 1989; L.Ghergari et al., 1991; I.Mârza et al., 1991; I. Bedelean et al., 1991*), sunt dificil de corelat între ele din mai multe motive:

(1) de cele mai multe ori au caracter ambiguu (*tabelele A.5-12/18; figurile A.5-1/7, anexa 5*);

(2) sunt inconsistente cu parametrii analitici ai tehnicilor şi metodelor experimentale aplicate în respectivele studii;

(3) lipsa raportării rezultatelor analitice la un set de referinţe veritabile;

(4) inconsistenţa acestor date în raport cu criteriile de validare analitică;

(5) nu totdeauna sunt specificate condiţiile de lucru şi strategiile experimentale aplicate.

În *tabelele III.22;23;24* şi în *figura III.23* sunt prezentate câteva dintre rezultatele obţinute la analiza cantitativă a zeoliţilor din tufurile vulcanice prin metoda röentgenografică şi spectroscopie de absorbţie în infraroşu. Eroarea de determinare a zeoliţilor din concentratele zeolitice este sensibil mai mică decât eroarea care afectează determinările pe probele de tuf vulcanic brut. În general, eroarea de determinare a clinoptilolitului este cuprinsă între ±(1,00÷1,70) % în cazul analizei pe concentratele zeolitice şi ±(1,90÷3,15) % în cazul analizei pe probele de tuf vulcanic brut.

Datele experimentale indică pentru analcim erori de determinare ceva mai mici decât în cazul clinoptilolitului atât pentru rezultatele obţinute pe probe de tuf vulcanic brut (în medie: ±1,25 %), cât şi în cazul rezultatelor obţinute pe concentratele zeolitice (în medie: ±0,75 %). În cazul heulanditului şi mordenitului, erorile de determinare sunt sensibil mai mari, comparativ cu clinoptilolitul şi analcimul atât pentru analizele pe probele de tuf vulcanic brut, cât şi pentru analizele pe concentratele zeolitice (*figura III.23*).

Limita de detecţie a mineralelor zeolitice din probele de tuf vulcanic brut, prin procedeul aplicat de noi, a fost estimată la (1,5÷3,5) % în cazul analizei calitative şi (0,5÷1,0) % în cazul analizei cantitative. Corelând rezultatele analizei difractometrice cu cele obţinute prin alte metode incluse în strategia experimentală, limita de detecţie a mineralelor (raportat la probele de tuf vulcanic brut) a fost estimată la cca (1,5÷5,0) 10^{-2} %.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.5. ANALIZA PRIN SPECTROSCOPIE DE INFRAROŞU

III.5-1. Metodologia generală de lucru

Problemele referitoare la aplicabilitatea spectroscopiei în infraroşu pentru determinarea şi diferenţierea zeoliţilor din tufurile vulcanice sau pentru studiul structurii şi dinamicii sistemelor minerale sunt extrem de complexe. Într-un număr relativ mare de studii şi lucrări de sinteză sunt prezentate pe larg principiile teoretice şi potenţialul aplicativ al spectroscopiei de absorbţie moleculară în infraroşu la studiul structurii, compoziţiei şi dinamicii sistemelor minerale (*R.G. Milkey, 1960; V.Stubican şi R.Roy, 1961; W.J.Potts Jr., 1963; K.Oinuma şi H. Hayashi, 1967; I.A.Berger et al., 1970; E.M.Flaningen et al., 1971; I.A.Belytskii şi G.A.Golubova, 1972; G.R.Hunt şi J.W.Salisbury, 1970; 1971; 1973; 1974; V.C. Farmer, 1974; J.A.Gadsden, 1975; E.G.Brame Jr. şi J.G.Grasselli, 1976; 1977; J.K.Hlavay et al., 1977; 1978; 1979; A.L.Smith, 1979; J.L.White şi C.B.Roth, 1986; P.F.McMillan şi A.M.Hofmeister, 1988; S.V. Goryainov et al.,1993; J.A. Dean, 1995*). În aceste lucrări sunt prezentate şi date referitoare la interpretarea spectrelor de IR ale zeoliţilor naturali şi sintetici, precum şi o serie de probleme practice pe care le ridică analiza spectrală în IR a zeoliţilor naturali (metode şi tehnici de lucru, aproximaţii şi metode de interpretare a datelor etc.).

Literatura geochimică din România este relativ săracă în informaţii referitoare la aplicaţii ale spectroscopiei de IR la studiul sistemelor minerale. În câteva lucrări de sinteză (*M.Avram şi Gh.D.Mateescu, 1966; L.Kekedy, 1969; V. Armeanu, 1971; Gh.C.Gâţă, 1972; C.Luca, 1983; D.Macarovici, 1979; Al. Butucelea, 1984; A.F.Dăneţ, 1995; R.Lăcătuşu, 2000),* cursuri şi caiete de lucrări practice *(N.Anastasiu, 1974; Al.Duca et al., 1980; N.Iorga, 1981; R.Popescu, 1982; L.Matei et al., 1986*) sunt prezentate succint câteva exemple şi aplicaţii ale spectroscopiei de IR la studiul compuşilor minerali. Însă, aceste lucrări se limitează doar la discuţii de principiu, cu caracter general. Absenţa unor lucrări de sinteză consistente este în bună măsură resimţită la nivelul studiilor efectuate asupra mineralelor şi rocilor (*I.Bedelean, 1972; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M. Bengeanu et al., 1983; I.Roman et al., 1983; A. Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

Datorită diversităţii chimico-structurale şi a complexităţii structurilor, există încă multe ambiguităţi în interpretarea spectrelor de IR ale zeoliţilor naturali. Din acest motiv, datele analizei spectrale în IR sunt frecvent completate cu rezultatele analizelor cu raze X, spectroscopie Raman, spectroscopie RES, spectroscopie ^{27}Al-RMN sau ^{29}Si-RMN (*V.C.Farmer, 1974; P.K.Dutta et al., 1985; 1988; 1991; G.Engelhardt şi M.Michel, 1987; A.G.Pelmenschikov et al., 1995; M.T.Melchior et al., 1995; D.Freude et al., 2001*). Din punct de vedere

practic, în cazul zeoliţilor naturali, delimitarea vibraţiilor elementare şi atribuirea benzilor de absorbţie diferitelor elemente structurale este afectată de un anumit grad de incertitudine. În consecinţă, aprecierile calitative şi / sau cantitative se efectuează, de obicei, în baza unor aproximaţii sau premise de lucru simplificatoare.

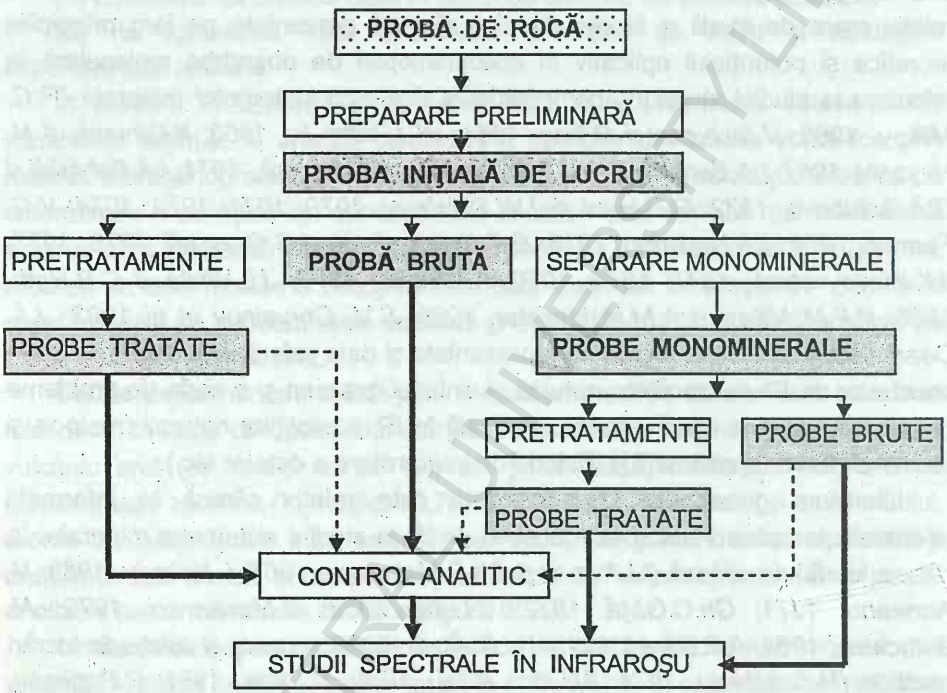


Figura III.24. Strategia experimentală utilizată la studiul tufurilor vulcanice şi zeoliţilor naturali prin spectroscopie de absorbţie în infraroşu.

Strategia experimentală utilizată la studiul tufurilor vulcanice şi zeoliţilor naturali prin spectroscopie de IR este prezentată în *figura III.24.* Deşi aplicarea acestei strategii a condus la rezultate acceptabile, multe dintre problemele analitice rămân insuficient soluţionate.

Pregătirea probelor pentru analiză. Eşantioanele de tuf vulcanic au fost supuse unui tratament preliminar, care a constat în mărunţirea rocii şi sortarea granulometrică a materialului mărunţit. Pentru lucru s-au reţinut 2÷4 fracţiuni granulometrice. Aproximativ 2/3 din greutatea probelor de lucru a fost utilizată la obţinerea concentratelor monominerale. O cantitate de aproximativ ¼ din greutatea probelor (atât tufuri vulcanice brute, cât şi fracţiunile monominerale separate) a fost supusă unui tratament preliminar, cu scopul de a elimina diferite

impurităţi din proba de lucru şi pentru a realiza o diferenţiere cât mai bună în spectrele de absorbţie a mineralelor prezente. Probele de lucru au fost mojarate până la o granulaţie de 2 μ, în mojar de agat sub alcool etilic, cca 30÷45 minute.

Tabelul III.25. Analcimul - rezultatele analizei spectrale în IR (probele MZ-47 şi SZ-41)

Proba	Benzi de absorbţie* cm^{-1}	Peak-uri, ν_{max}, cm^{-1}	Observaţii
MZ-47	400-680	425	Bandă mixtă; asimetrică; despicări slabe; peak-uri secundare slabe datorate absorbţiilor reziduale; cuplaje puternice între: δ(T-O), ν_{sim}(T-O), ν_{asim}(AlO_6-izolat) şi „translaţia aparentă" a grupelor OH (?). δν = 280 cm^{-1}.
		465	
		610	
		635	
	680-805	700	Îngustă; foarte intensă; simetrică; nedespicată; peak-uri secundare; ν_{sim}(T-O) în cuplaj slab cu δ(T-O). δν = 125 cm^{-1}.
		765	
		780	
	805-1345	**1015**	Intensă, despicată şi slab asimetrizată; peak-uri secundare slabe; ν_{asim}(TO_4); ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi vibraţii de valenţă ale OH-octaedric (?). δν = 540 cm^{-1}.
		1065	
	1595-1795	**1655**	Asimetrică, relativ intensă; nedespicată; δ(H-O); cuplaje slabe: ν_{sim}(T-O), ν(cation-H_2O). δν = 200 cm^{-1}.
		1710	
	2780-3050	2865	Bandă mixtă: δ(H-O) şi ν(H_2O - asociată structurii zeolitice). δν =185 cm^{-1}.
		2910	
	3100-3950	3450	Bandă largă, relativ intensă; simetrică; slab despicată; peak-uri secundare slabe; ν(Si-OH; Al-OH); H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). δν = 950 cm^{-1}.
		3590	
		3610	
SZ-41	400-690	410	Bandă mixtă; asimetrică; despicată; peak-uri secundare slabe; cuplaje puternice între: δ(T-O), ν_{sim}(T-O), ν_{asim}(AlO_6-izolat) şi „translaţia aparentă" a grupelor OH (?). δν=295 cm^{-1}.
		445	
		595	
		615	
		640	
	690-815	695	Bandă îngustă şi foarte intensă; nedespicată; simetrică; peak-uri secundare slabe; δ(T-O) în cuplaj slab cu ν_{sim} (T-O). δν = 125 cm^{-1}.
		750	
		785	
	830-1410	**1020**	Intensă, slab asimetrizată; ν_{asim} (TO_4). δν = 520 cm^{-1}.
	1600-1840	**1715**	Simetrică, relativ intensă; δ(H-O); cuplaje foarte slabe cu: ν_{sim}(T-O), ν(cation-H_2O). δν = 240 cm^{-1}.
	2695-3950	2955	Bandă largă, relativ intensă; slab asimetrizată; despicări slabe; peak-uri secundare cu intensităţi mici; ν(Si-OH şi Al-OH); H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O).δν =1055 cm^{-1}.
		3395	
		3605	

(*)regiunea din spectrul de absorbţie unde apare banda. ν_{max}[cm^{-1}] – numărul de undă corespunzător maximului absolut al benzii de absorbţie (valorile subliniate reprezintă maxime locale ale numărului de undă). δν [cm^{-1}] – lărgimea benzii de absorbţie. Spectrele celor două probe de analcim sunt prezentate în *figura III.25. Condiţii de lucru*: tehnica pastilării în KBr; aparat: spectrometru UR-10. Analist: *D.Bulgariu.*

Preparatul pentru analiză: a fost obţinut în funcţie de metoda de lucru utilizată: (**1**) *metoda pastilării*, când s-a utilizat, după caz, matrice de KBr, KBr + KI, alcool polivinilic sau polietilenă de joasă presiune; pentru determinări s-a

utilizat cca 0,5 ÷ 2 mg probă şi 200 ÷ 400 mg matrice; amestecul a fost omogenizat, în mojar de agat, şi apoi a fost pastilat prin matriţare; pastilele obţinute au avut un diametru de 13 mm şi o grosime de cca 0,8 mm; (**2**) *metoda amestecurilor*, când s-a utilizat ca fluid pentru dispersia probelor, ulei de parafină, balsam de Canada, ulei siliconic sau hexaclorbutadienă. La prezentarea rezultatelor experimentale se va specifica metoda de lucru şi condiţiile experimentale.

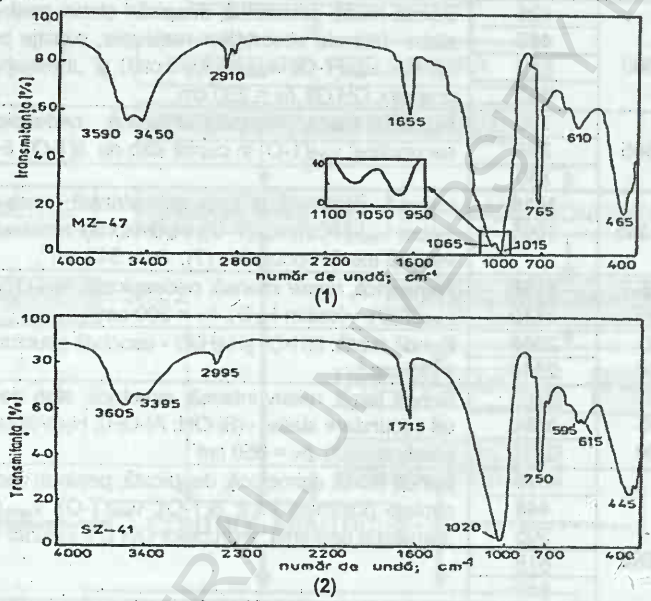


Figura III.25. Spectrele de absorbţie în infraroşu IR ale zeoliţilor naturali: (1) analcim: proba MZ-47; (2) analcim: proba SZ-41. Analist: *D.Bulgariu*.

Aparatura. Pentru trasarea spectrelor de IR s-au utilizat următoarele tipuri de spectrofotometre: model „UR-10", „Beckman"-model IR.4 şi „Specord 75.R". Intervalul spectral investigat: 200-4000 cm^{-1}. Etaloane: probe monominerale de zeoliţi naturali sau zeoliţi sintetici cu structuri şi chimism similar zeoliţilor naturali studiaţi (v. *subcapitolul III.4*). Mineralele zeolitice utilizate ca etaloane la analizele spectrale în IR şi formulele cristalochimice ale acestora sunt prezentate în *tabelele III.16;17*). Preliminar înregistrării spectrelor de IR, toate probele de lucru au fost supuse unui riguros control analitic (analize chimice, difracţie cu raze X, analize termice diferenţiale etc.).

Tratamente preliminare

Tratamentele termice: au fost efectuate cu un derivatograf tip „Paulik-Paulik-Erdey. 2", în intervalul termic 20÷1100°C, în atmosferă normală, la o viteză de încălzire de 5÷25 °C/min.; sensibilitate de lucru de 100÷500 mg. Durata

tratamentului termic: 1÷2 ore. În anumite cazuri, s-a procedat la încălzirea probelor de lucru în etuvă sau cuptor electric, la valori ale temperaturii şi intervale de timp bine determinate (1,5÷4 ore).

Tratamentele chimice: au fost efectuate cu soluţii de H_2SO_4, HCl şi KOH de diferite concentraţii (2÷10 N), pe probe de tuf vulcanic brute sau concentratele zeolitice separate din acestea, care au fost sau nu pretratate termic sau modificate prin schimb ionic. Probele brute, cu o granulaţie de 0,075÷0,045 mm, au fost contactate cu volume bine determinate din soluţiile de reactivi, la temperatura camerei (18÷32)°C, timp de 10 zile, în regim static cu agitare intermitentă.

Tabelul III.26. Natrolitul - rezultatele analizei spectrale în IR (proba MZ-6).

Benzi de absorbţie, cm^{-1}	Peak-uri; ν_{max}, cm^{-1}	Observaţii
400-535	415 **460** 480 510	Intensă, slab asimetrizată; despicări slabe; peak-uri secundare slabe şi puţine, datorate absorbţiilor reziduale; cuplaje puternice între: δ(T-O), ν_{sim}(T-O), ν_{asim}(AlO_6 izolat). $\delta\nu$ = 135 cm^{-1}.
540-710	570 605 620 640 **685** 700	Îngustă; simetrică; intensă; despicări accentuate cu apariţia de peak-uri simetrice în general slabe; ν_{sim}(T-O) în cuplaj slab cu δ(T-O) şi vibraţiile reţelei. Peack-uri secundare, datorate absorbţiilor reziduale, foarte slabe. $\delta\nu$ = 170 cm^{-1}.
830-1550	**1025** 1090 1110	Îngustă; intensă; asimetrizată; despicare cu apariţia peak-urilor secundare slabe; ν_{asim}(TO_4); cuplaje: ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi vibraţii de valenţă ale OH-octaedric. $\delta\nu$ =720 cm^{-1}.
1565-1735	**1650**	Simetrică; relativ intensă; nedespicată; δ(H-O) cuplaje slabe cu: ν_{sim} (T-O) şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ =170 cm^{-1}.
3175-3880	3215 3340 **3555**	Largă, relativ intensă şi simetrică; despicare puternică fără apariţia peak-urilor secundare; ν(Si-OH şi Al-OH); cuplaje slabe: H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ =705 cm^{-1}.

Notaţii şi condiţii de lucru – v. *tabelul III.25.* Spectrul probei de natrolit – *figura III.26.*

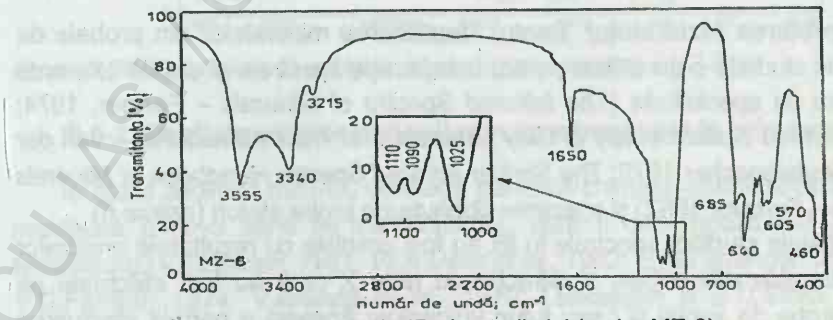


Figura III.26. Spectrul de absorbţie în IR al natrolitului (proba MZ-6).

Tabelul III.27. Mesolitul - rezultatele analizei spectrale în IR (proba MZ-35).

Benzi de absorbţie, cm^{-1}	Peak-uri ν_{max}, cm^{-1}	Observaţii
400-455	**420**	Intensă, îngustă şi simetrică; nu apar peak-uri secundare decât la ν < 350 cm^{-1}; δ(T-O) ; ν_{sim} (T-O). $\delta\nu$ = 55 cm^{-1}.
465-890	515 560 **635** 680 725	Largă, relativ intensă; despicări cu apariţia de peak-uri simetrice intense; ν_{sim} (T-O) în cuplaj slab cu δ(T-O) şi vibraţiile reţelei. Peack-uri secundare, datorate absorbţiilor reziduale, foarte slabe. $\delta\nu$ = 500 cm^{-1}.
900-1400	965 **1010** **1030** 1125	Îngustă, intensă şi asimetrizată; despicare accentuată cu apariţia peak-urilor secundare simetrice şi relativ intense; $\nu_{asim}(TO_4)$; cuplaje foarte puternice: ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi vibraţii de valenţă ale OH-octaedric. $\delta\nu$ = 500 cm^{-1}.
1410-1825	1610 **1715** 1740 1805	Asimetrică, relativ intensă; despicări asimetrice cu apariţia peak-urilor secundari slabe; δ(H-O); cuplaje puternice cu : ν_{sim}(T-O) şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ =415 cm^{-1}.
3150-3750	3200 3380 3400 **3550**	Largă, relativ intensă şi asimetrică; despicare foarte puternică cu apariţia peak-urilor secundare simetrice relativ intense; ν(Si-OH; Al-OH); cuplaje slabe: H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ =705 cm^{-1}.

Notaţii şi condiţii de lucru – v. *tabelul III.25.* Spectrul probei – *figura III.27.*

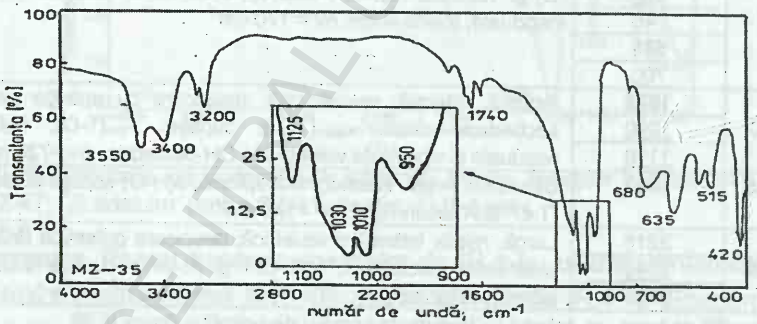


Figura III.27. Spectrul de absorbţie în IR al mesolitului (proba MZ-35).

Interpretarea rezultatelor. Pentru identificarea mineralelor din probele de tuf vulcanic studiate s-au utilizat pentru comparaţie spectrele şi datele existente în literatura de specialitate (*The Infrared Spectra of Minerals* – Farmer, 1974; *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures* – van der Marel şi Beutelspacher,1976; *The Sadtler Infrared Spectra Handbook of Minerals and Clays* – Ferraro, 1982) şi spectrele obţinute pe probe etalon (*anexa 6*).

Rezultatele studiilor spectrale în IR au fost corelate cu rezultatele analizelor chimice, termice diferenţiale şi difracţie cu raze X care au fost efectuate pe aceleaşi probe de zeoliţi şi / sau tufuri vulcanice. Aceasta a permis efectuarea

unor observaţii asupra paragenezelor descrise în literatura de specialitate pentru zeoliţii naturali studiaţi şi asupra relevanţei rezultatelor analitice obţinute prin spectroscopie de IR asupra zeoliţilor naturali. Pentru o interpretare riguroasă majoritatea cercetătorilor recomandă completarea datelor obţinute la analiza spectrală în IR cu rezultatele analizelor prin difracţie cu raze X, spectroscopie de RMN, RES, analizele termice diferenţiale etc.

Tabelul III.28. Chabazitul - rezultatele analizei spectrale în IR (proba MZ-51)

Benzi de absorbţie, cm^{-1}	Peak-uri ν_{max}, cm^{-1}	Observaţii
400-910	425	Bandă mixtă, foarte largă, puternic asimetrizată şi relativ intensă. Despicări cu apariţia de peak-uri simetrice şi intense; ν_{sim}(T-O) în cuplaj slab cu δ(T-O). Peak-uri secundare relativ slabe, datorate absorbţiilor reziduale. Cuplaje: ν(cation-OH) şi $\nu(Al^{IV}Al^{VI}$-OH; Fe^{3+}Al-OH); posibil şi vibraţii de translaţie aparentă a H_2O. $\delta\nu$ = 510 cm^{-1}.
	485	
	540	
	575	
	620	
	715	
910-1350	**1035**	Îngustă, intensă, slab asimetrică, nedespicată, peak-uri secundare slabe; $\nu_{asim}(TO_4)$; cuplaje foarte slabe: ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi vibraţii de valenţă ale OH-octaedric. $\delta\nu$ = 440 cm^{-1}.
	1120	
1610-2075	**1680**	Îngustă, relativ intensă, nedespicată, simetrică; δ(H-O); cuplaje foarte slabe cu: ν_{sim}(T-O) şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ =465 cm^{-1}.
2815-3860	3195	Largă, intensă, simetrică, nedespicată, peak-uri secundare foarte slabe; ν(Si-OH; Al-OH). Cuplaje slabe: H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ =1045 cm^{-1}.
	3565	
	3710	

Notaţii şi condiţii de lucru – v. *tabelul III.25.* Spectrul probei – *figura III.28.*

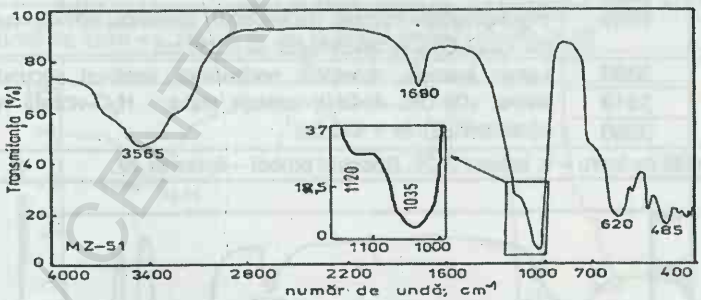


Figura III.28. Spectrul de absorbţie în IR al chabazitului (proba MZ-51).

III.5-2. Studiul zeoliţilor naturali prin spectroscopie în infraroşu

În cazul zeoliţilor naturali, corelaţia genetică chimism-structură-proprietăţi se manifestă printr-o serie de particularităţi, care îi diferenţiază net de ceilalţi tectosilicaţi (*V.Stubican, 1961; W.A.Deer et al., 1963; E.M.Flaningen et al., 1971; V.C.Farmer, 1974; V.Ianovici et al., 1979; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A. Bărbat şi Al. Marton, 1989; V.Şabliovshi, 1996*). Astfel de diferenţieri apar chiar şi

la zeoliţii care aparţin aceleiaşi grupe structurale (*W.Mozgawa et al., 1999; W. Mozgawa, 2000; 2001; Ch.Baerlocher et al., 2001*). Comparativ cu feldspaţii, la care substituţiile ionice sunt însoţite, în mod obligatoriu, de modificarea raportului Si/Al, la zeoliţi acest fenomen apare destul de rar, constituind o excepţie şi nu o regulă. În afara substituţiilor ionice care apar şi la feldspaţi: (Na,Si)⇔(Ca,Al); (K,Si)⇔ (Ba,Al) etc., la zeoliţi sunt posibile şi substituţiile ionice de tipul: (2Na)⇔(Ca); (2K)⇔(Ba); (Si) ⇔ (K,Al); (Na,2Ca) ⇔ (Ca,3Na) etc., datorită „rezervei de spaţiu" pe care o posedă zeoliţii naturali (*W.Deer et al.,1963; V. Ianovici et al., 1979; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; H.Gottardi şi E.Galli, 1985; M.Cruceanu et al., 1986*).

Tabelul III.29. Laumontitul - rezultatele analizei spectrale în IR (proba MZ-28).

Benzi de absorbţie, cm^{-1}	Peak-uri ν_{max}, cm^{-1}	Observaţii
400-705	**450** 520 595 655	Bandă mixtă; asimetrică; despicări accentuate; peak-uri secundare intense; cuplaje puternice între: δ(T-O), ν_{sim}(T-O), ν_{asim}(AlO_6 izolat) şi „translaţia aparentă" a OH (?). $\delta\nu$ = 305 cm^{-1}.
710-840	**735**	Îngustă; foarte intensă; simetrică; nedespicată; fără peak-uri secundare; ν_{sim}(T-O) în cuplaj slab cu δ(T-O). $\delta\nu$ = 130 cm^{-1}.
865-1325	980 1010 **1075** 1110 1180	Îngustă, intensă şi simetrică; despicare accentuată cu apariţia peak-urilor secundare simetrice şi relativ intense; ν_{asim}(TO_4); cuplaje foarte puternice: ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi vibraţii de valenţă ale OH-octaedric. $\delta\nu$ =460 cm^{-1}.
1560-1790	**1665**	Îngustă; relativ intensă; nedespicată; simetrică; δ(H-O); cuplaje slabe cu: ν_{sim}(T-O) şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ = 230 cm^{-1}.
3190-3825	3395 **3510** 3560	Largă; intensă; simetrică; nedespicat; peak-uri secundare foarte slabe; ν(Si-OH; Al-OH); cuplaje slabe: H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ = 635 cm^{-1}.

Notaţii şi condiţii de lucru – v. *tabelul III.25.* Spectrul probei – *figura III.29.*

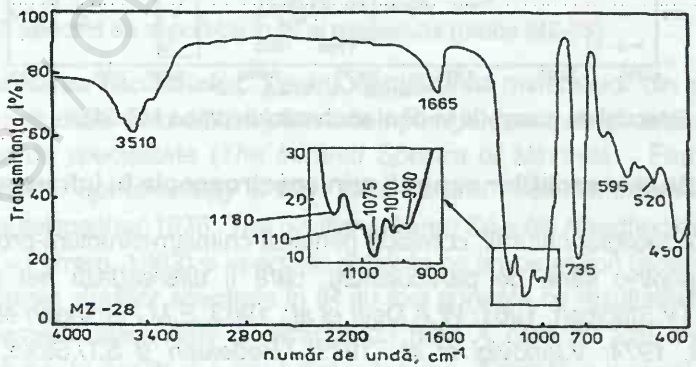


Figura III.29. Spectrul de absorbţie în IR al laumontitului (proba MZ-28).

Valorile diferiţilor parametrii chimico-structurali îşi găsesc explicit expresia în spectrele de absorbţie în IR ale zeoliţilor naturali (*G.Rodiguez-Fuentes et al., 1998; H.Knözinger şi S.Huber, 1998; D.Bulgariu, 2000; 2002*). Între valorile acestor parametrii (direct dependenţi de natura şi amplitudinea substituţiilor izomorfe) şi caracteristicile benzilor de absorbţie în IR ale zeoliţilor naturali se pot stabili o serie de corelaţii, utile în scopuri analitice. Pentru studiul acestor corelaţii noi am utilizat rezultatele analizei în IR obţinute pe probele de zeoliţi naturali prezentaţi în *tabelul III.17*.

Tabelul III.30. Stilbit - rezultatele analizei spectrale a stilbitului (proba MZ-57)

Benzi de absorbţie, cm^{-1}	Peak-uri ν_{max}, cm^{-1}	Observaţii
400-825	410 **440** **570** 690 725 805	Bandă mixtă; foarte largă; intensă; asimetrică; peak-uri secundare slabe datorate absorbţiilor reziduale; ν_{sim}(T-O) şi δ(T-O) în cuplaj puternic; cuplaje slabe: ν(cation-OH) şi ν($MgFe^{3+}$-OH; $Fe^{2+}Fe^{3+}$-OH; MgAl-OH); posibil şi vibraţii de translaţie aparentă a H_2O. $\delta\nu$ = 225 cm^{-1}.
890-1325	**1060** 1150	Îngustă; foarte intensă; simetrică, despicată în două peak-uri simetrice; $\nu_{asim}(TO_4)$; cuplaje slabe: ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi posibil $\nu(Al^{IV}Al^{VI}$-OH; Fe^{3+}Al-OH). $\delta\nu$ = 435 cm^{-1}.
1580-1800	**1650**	Îngustă; intensitate medie; nedespicată; simetrică; δ(H-O); cuplaje slabe cu: ν_{sim}(T-O) şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ = 200 cm^{-1}.
3065-3780	3215 **3475** 3580	Largă; intensă; slab asimetrică; despicată în două peak-uri nesimetrice; peak-uri secundare foarte slabe; ν(Si-OH; Al-OH); cuplaje slabe: H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ = 715 cm^{-1}.

Notaţii şi condiţii de lucru – v. *tabelul III.25*. Spectrul probei – *figura III.30*.

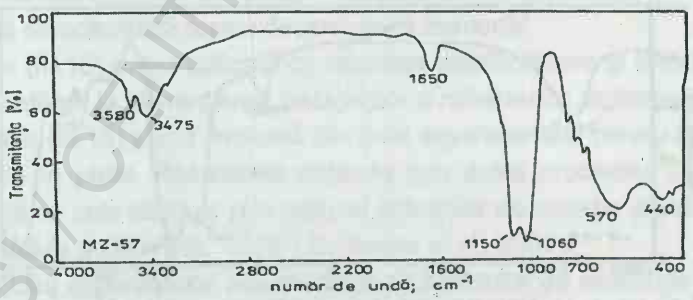


Figura III.30. Spectrul de absorbţie în IR al stilbitului (proba MZ-57).

În esenţă, studiile noastre au urmărit analiza şi interpretarea tendinţelor de deplasare a maximelor de absorbţie, asimetrizarea şi modificarea intensităţii benzilor de absorbţie caracteristice zeoliţilor naturali, corelat cu variaţiile de chimism şi structură ale acestora. Un accent deosebit a fost pus pe corelaţiile care se pot stabili între caracteristicile benzilor de absorbţie în infraroşu ale

zeoliţilor naturali şi: (1) natura substituţiilor izomorfe (respectiv, raportul lor cantitativ), (2) tipul şi conţinutul cationilor de schimb, (3) conţinutul de apă. Aceste corelaţii au fost ulterior utilizate pentru: determinările calitative şi cantitative ale zeoliţilor din tufurile vulcanice, evaluarea potenţialului acido-bazic a zeoliţilor, aprecierea stabilităţii funcţionale a zeoliţilor, recalcularea formulelor cristalochimice, aprecierea relevanţei analitice a rezultatelor obţinute prin spectroscopie de absorbţie în IR la determinarea compoziţiei mineralogice a tufurilor vulcanice, comparativ cu alte metode analitice.

Tabelul III.31. Mordenit - rezultatele analizei spectrale în IR (proba MZ-23)

Benzi de absorbţie, cm^{-1}	Peak-uri ν_{max}, cm^{-1}	Observaţii
400-845	420	Bandă mixtă, foarte largă, intensă şi puternic asimetrizată; peak-uri secundare slabe; ν_{sim} (T-O) şi δ(T-O) în cuplaj puternic; cuplaje slabe: ν(cation-OH) şi ν(MgFe^{3+}-OH; Fe^{2+}Fe^{3+}-OH; MgAl-OH); posibil şi vibraţii de translaţie aparentă a H_2O. $\delta\nu$ = 445 cm^{-1}.
	450	
	585	
	620	
	705	
	755	
	815	
890-1380	**1090**	Îngustă; foarte intensă; simetrică, despicată în două peak-uri simetrice; $\nu_{asim}(TO_4)$; cuplaje slabe: ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi posibil $\nu(Al^{IV}Al^{VI}$-OH; Fe^{3+}Al-OH). $\delta\nu$ = 490 cm^{-1}.
	1240	
1565-1770	**1680**	Îngustă; intensitate medie; nedespicată; simetrică; δ(H-O); cuplaje slabe cu: ν_{sim}(T-O) şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ = 205 cm^{-1}.
3120-3715	**3545**	Largă; intensă; simetrică; nedespicată; ν(Si-OH; Al-OH); cuplaje slabe: H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ = 595 cm^{-1}.

Notaţii şi condiţii de lucru – v. *tabelul III.25.* Spectrul probei – *figura III.31.*

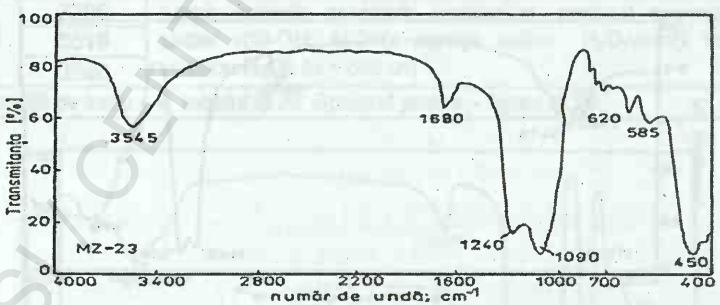


Figura III.31. Spectrul de absorbţie în IR al mordenitului (proba MZ-23).

III.5-2.1. Determinări experimentale

Materialul petrografic. Studiile au fost efectuate pe 17 probe de zeoliţi naturali, cu origini petrografice diferite, separaţi din roci reprezentative pentru ocurenţa acestor minerale de pe teritoriul României (*tabelele III.16;17*). Din eşantioanele de roci zeolitifere au fost separate fracţiuni zeolitice cu puritǎţi de

95÷98,75 %; natura impurităţilor şi conţinuturile acestora în probele de lucru au fost bine determinate (v. *subcapitolul III.2*).

Probele de lucru: (1) probe de zeoliţi brute, (2) probe de zeoliţi pretratate (termic şi chimic) şi modificate prin schimb ionic – o probă de clinoptilolit şi o probă de heulandit (*tabelul A.6-2, anexa 6*).

Interpretarea rezultatelor. Elementele de referinţă utilizate la interpretarea rezultatelor experimentale sunt discutate în *paragrafele III.5-2.3* şi *III.5-3.* S-a avut în vedere şi faptul că mineralele zeolitice aparţinând aceleiaşi grupe (*tabelul II.7*) se comportă, din punct de vedere spectral, ca veritabile „serii izomorfe" (*K. De Boer et al., 1995; E.Passaglia et al., 2001; 2002*). Stabilirea benzilor de diagnostic, utilizate ulterior în analizele calitative şi cantitative, pentru fiecare tip de zeolit, s-a făcut prin corelarea rezultatelor obţinute prin aplicarea a două metode:

(1) *Modelarea matematică* (*K.S.Smimov şi D.Bougeard, 1995; V.A. Ermoshin et al., 1996; 1997; R.C.Deka et al., 2001; M.M.Mohamed et al., 2003*), în aproximaţiile teoriei oscilatorului liniar armonic, a corelaţiilor dintre frecvenţele maxime corespunzătoare anumitor moduri de vibraţie şi variabile chimico-structurale ale structurilor zeolitice („masa redusă" a grupelor structurale, lungimea legăturilor chimice în poliedrele din structură etc.). Pentru cazul zeoliţilor din seriile analcimului, chabazitului, heulanditului, mordenitului şi clinoptilolitului, s-a utilizat următoarea relaţie empirică:

$$\nu \cdot r^{7/2} \cdot \mu^{-1/5} = k \qquad \text{(III.16)}$$

în care: ν – frecvenţa maximă de vibraţie a legăturilor (Si,Al,Fe)-O; μ – masa redusă a oscilatorului liniar armonic; r – distanţa T-O în poliedrele din structură; k – constantă caracteristică pentru fiecare „serie izomorfă".

Relaţia (III.15) a fost aplicată cu rezultate satisfăcătoare şi la determinarea polimorfilor silicei, la diferenţierea feldspaţilor şi mineralelor argiloase. Constanta „k" din relaţia (III.15) a fost evaluată din date experimentale pentru fiecare serie de minerale în parte. Rezultatele obţinute prin acest procedeu sunt în bună concordanţă cu cele obţinute prin calculul entropiilor de vibraţie utilizând metoda *Kiffer* (*J.L White şi C.B.Roth, 1986; I.E.Peukov et al., 2002*).

(2) *Studiul experimental al caracteristicilor benzilor de absorbţie* (număr de undă; lărgimea benzii; intensitatea; gradul de asimetrizare etc.), corespunzătoare anumitor tipuri de vibraţii, în funcţie de variaţiile parametrilor chimico-structurali pentru zeoliţii naturali studiaţi (*D.Bulgariu, 2002*).

Corelaţiile semiempirice obţinute prin cele două metode au permis stabilirea cu suficientă precizie a benzilor de diagnostic pentru zeoliţii studiaţi; aceste benzi au fost utilizate ulterior în scop analitic (determinarea compoziţiilor chimice

şi mineralogice ale probelor de tuf vulcanic). De asemenea, s-a încercat utilizarea acestor corelaţii drept criterii de corecţie pentru interpretarea spectrelor de IR a zeoliţilor naturali din tufurile vulcanice. Însă, aplicarea acestor ecuaţii necesită foarte multă prudenţă, calcule laborioase şi conduc la rezultate acceptabile numai în analizele calitative.

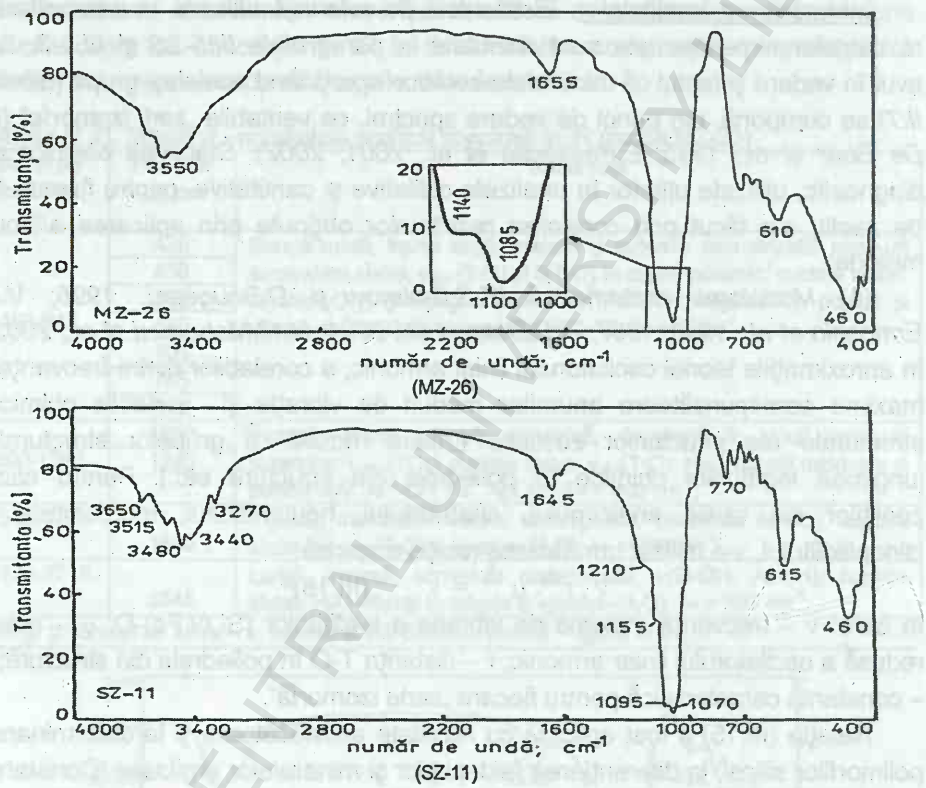


Figura III.32. Spectrele de absorbţie în IR ale heulanditului (probele MZ-26 şi SZ-11).

III.5-2.2. Rezultate experimentale. Discuţii

Studiile efectuate de noi au vizat în mod deosebit corelaţiile care se pot stabili între tipul substituţiilor izomorfe (respectiv, amplitudinea acestora) şi caracteristicile benzilor de absorbţie în infraroşu a zeoliţilor naturali. Concordant cu obiectivele acestei lucrări, cercetările noastre au fost orientate pe două aspecte importante din punct de vedere analitic: (1) analiza şi interpretarea tendinţelor de deplasare a maximelor de absorbţie în IR, asimetrizarea şi modificarea intensităţi benzilor de absorbţie caracteristice corelat cu chimismul şi structura zeoliţilor, (2) influenţele manifestate de modificările din spectrele de IR asupra rezultatelor analitice.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul III.32. Heulandit - rezultatele analizei spectrale în IR (probele MZ-26 şi SZ-11)

Proba	Benzi de absorbţie, cm^{-1}	Peak-uri ν_{max}, cm^{-1}	Observaţii
MZ-26	400-860	415 (?)	Bandă mixtă, foarte largă, intensă şi puternic asimetrizată; peak-uri secundare slabe; ν_{sim}(T-O) şi δ(T-O) în cuplaj puternic; cuplaje slabe: ν(cation-OH) şi ν(MgFe^{3+}-OH; Fe^{2+}Fe^{3+}-OH; MgAl-OH); posibil şi vibraţii de translaţie aparentă a H_2O. $\delta\nu[cm^{-1}]$ = 460.
		460	
		610	
		635	
		675	
		715	
	875-1320	**1035**	Îngustă, intensă, slab asimetrică, nedespicată, peak-uri secundare slabe; $\nu_{asim}(TO_4)$; cuplaje slabe: ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi posibil $\nu(Al^{IV}Al^{VI}$-OH; Fe^{3+}Al-OH). $\delta\nu[cm^{-1}]$ =445.
		1140	
	1590-1810	**1650**	Îngustă, relativ intensă, nedespicată, simetrică; δ(H-O); cuplaje slabe cu: ν_{sim}(T-O) şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu[cm^{-1}]$ =220.
	3010-3850	3415	Largă, intensă, simetrică, nedespicată, peak-uri secundare foarte slabe; ν(Si-OH; Al-OH); cuplaje slabe: H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu[cm^{-1}]$ =840.
		3550	
		3595	
SZ-11	400-855	445	Bandă mixtă, foarte largă, intensă şi puternic asimetrizată; ν_{sim}(T-O) şi δ(T-O). Peak-uri secundare slabe, datorate absorbţiilor reziduale – cuplaje: ν(cation-OH) şi ν(MgFe^{3+}-OH; Fe^{2+}Fe^{3+}-OH; MgAl-OH); posibil şi vibraţii de translaţie aparentă a H_2O, respectiv vibraţii ale HO octaedric. $\delta\nu[cm^{-1}]$ = 455.
		460	
		535	
		570	
		615	
		655	
		680	
		710	
		740	
		770	
		800	
		830	
	870-1300	875	Îngustă, intensă, slab asimetrică, nedespicat, peak-uri secundare slabe; $\nu_{asim}(TO_4)$; cuplaje foarte slabe: ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi posibil $\nu(Al^{IV}Al^{VI}$-OH; Fe^{3+}Al-OH). $\delta\nu[cm^{-1}]$ =430.
		900	
		1070	
		1095	
		1155	
		1210	
	1580-1750	**1645**	Îngustă, relativ intensă, nedespicată, simetrică; peak-uri secundare slabe; δ(H-O); cuplaje slabe cu: ν_{sim}(T-O) şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu[cm^{-1}]$ =170.
		1675	
	3000-3850	3270	Largă, intensă, simetrică, despicată în peak-uri simetrice slabe; ν(Si-OH; Al-OH). Cuplaje slabe: H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu[cm^{-1}]$ =850.
		3440	
		3480	
		3515	
		3650	

Notaţii şi condiţii de lucru – v. *tabelul III.25.* Spectrele probelor – *figura III.32.*

Deşi în literatura de specialitate au fost evidenţiate astfel de corelaţii, totuşi multe dintre rezultatele existente oferă mai mult informaţii de ordin calitativ sau sunt limitate la un singur grup de zeoliţi. Lucrările de sinteză existente în

România fie că tratează problema insuficient pentru a avea o aplicabilitate analitică directă, fie că în interpretarea spectrelor de IR a mineralelor şi rocilor zeolitifere influenţa substituţiilor izomorfe asupra rezultatelor analitice sunt neglijate. O serie de aspecte legate de influenţa substituţiilor izomorfe asupra spectrelor de infraroşu a zeoliţilor naturali au fost abordate de noi în câteva studii anterioare în care, alături de fundamentarea fizico-chimică a modelului matematic utilizat la interpretarea spectrelor, au fost discutate pe larg şi anumite aspecte de ordin analitic şi experimental (*D.Bulgariu, 1998; 2000; 2002*).

Datele existente în literatura de specialitate (*G.R.Hunt şi J.W.Salisbury, 1970; 1973; F.M.Flaningen et al., 1971; V.C.Farmer, 1974; A.L.Smith, 1979; M. Cruceanu et al., 1986; P.K.Dutta et al., 1988; 1991; W.Mozgawa, 1999*) şi rezultatele experimentale proprii (*tabelele III.25–35*; *figurile III.25–35*, respectiv, *tabelele A.6-1 / 10, figurile A.6-1;2, anexa 6*) indică faptul că, din spectrele de IR ale zeoliţilor naturali şi sintetici, numai anumite benzi de absorbţie prezintă o sensibilitate evidentă faţă de substituţiile izomorfe. Dintre acestea noi am avut în vedere: (**a**) benzile de vibraţie asimetrică a legăturilor T-O-T din regiunea spectrală 900÷1200 cm^{-1}; (**b**) benzile de deformare a legăturilor O-T-O din zona 150÷600 cm^{-1}; (**c**) benzile de vibraţie a apei din zona 3640÷3540 cm^{-1}.

Corelaţiile puse în evidenţă de noi, deşi sunt sugestive şi aparent simple, sunt mai dificil de interpretat teoretic şi necesită multă prudenţă la aplicarea lor în practică. Problema trebuie analizată mult mai riguros, în contextul modificărilor de compoziţie şi structură pe care substituţiile izomorfe le induc la nivelul reţelelor zeoliţilor naturali.

După *C.V.Farmer* (1974), frecvenţele maxime corespunzătoare vibraţiilor de valenţă asimetrice ale legăturilor (Si, Al)–O sunt situate în domeniul 700 ÷ 200 cm^{-1}, unde apar în cuplaje relativ slabe cu vibraţiile corespunzătoare altor unităţi chimico-structurale. Benzile de absorbţie corespunzătoare vibraţiilor de deformare a legăturilor (Si,Al)-O din regiunea 150÷600 cm^{-1} pot apărea şi în cuplaje puternice, atât cu benzile de vibraţie ale cationilor din poziţiile octaedrice, cât şi cu benzile corespunzătoare vibraţiilor de translaţie „aparentă" a grupelor hidroxil (*J.A.Gadsden, 1975; P.F.McMillian şi A.M.Hofmeister, 1988; W. Mozgawa, 2000; 2001; D. Bulgariu, 2000; 2002*). Benzile cele mai intense corespunzătoare vibraţiilor interne ale tetraedrelor TO_4 apar în regiunile spectrale 950÷1250 cm^{-1} şi 450÷500 cm^{-1}. *Milkey* (1960; după *M.Cruceanu et al., 1986*) indică existenţa unei corelaţii directe între maximele valorilor numerelor de undă ale benzilor de absorbţie corespunzătoare vibraţiilor de valenţă asimetrice ale tetraedrelor TO_4 şi raportul Si/Al din reţelele aluminosilicatice ale zeoliţilor. Studiile efectuate de *Flaningen et al.* (1971) au pus în evidenţă o deplasare

hipsocromă a numerelor de undă corespunzătoare benzilor de vibraţie asimetrică ale tetraedrelor TO_4, din domeniul 980÷1150 cm^{-1}, odată cu creşterea numărului de atomi de Al (creşterea numărului de tetraedre AlO_4) din structurile unor zeoliţi sintetici. Corelaţii asemănătoare, pentru diferiţi zeoliţi naturali şi sintetici, au mai fost raportate şi în alte studii (*V.Stubican, 1961; A.L.Smith, 1979; C.Calas şi F.C.Howthorne, 1988; P.K.Dutta et al., 1988; 1991; K. De Boer et al., 1995; V.A.Ermoshin et al., 1997; G.Rodriguez-Fuente et al., 1998; F.C.Deka et al., 2001; W.Mozgawa, 2000; 2001; M.M.Mohamed et al., 2003*).

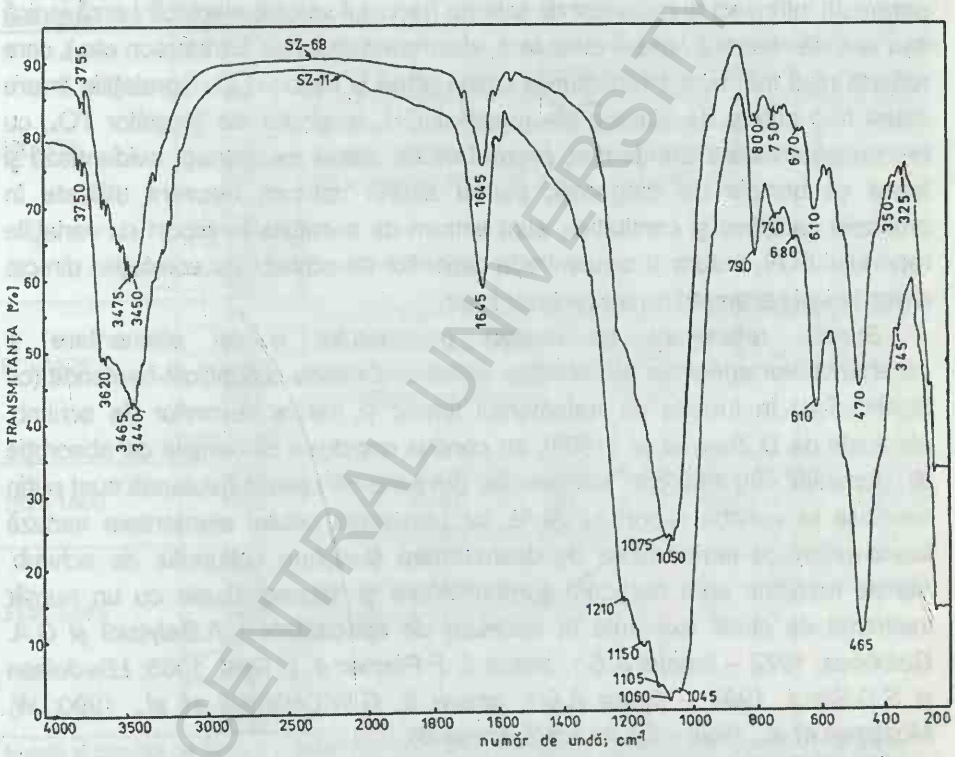


Figura III.33. Spectrele de absorbţie în IR ale clinoptilolitului (probele SZ-68 şi SZ-11).

G.Rodriguez-Fuente şi colab. (1998) au studiat influenţa tratamentului termic şi a cationilor de schimb asupra benzilor de vibraţie de la 450 cm^{-1} (benzile de deformare a legăturilor O-T-O), 1205 cm^{-1} (benzile de vibraţie asimetrică a legăturilor T-O-T) şi 1640 cm^{-1} (benzile de vibraţie pentru grupele OH), din spectrele de absorbţie a unei probe de tuf vulcanic zeolitic cu clinoptilolit - heulandit ($Na_{2,47}Ca_{1,94}K_{0,94}Mg_{0,41}Fe_{0,93}(Al_{6,86}Si_{32,65}O_{72}).21,57H_2O$; clinoptilolit-heulandit: 46 %, mordenit: 20 %, impurităţi: montmorillonit, feldspaţi, cuarţ etc.: 34 %), respectiv formele modificate prin schimb ionic ale acesteia (Ag,

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ba, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, Sn, Sr, Zn). Rezultatele experimentale prezentate de autorii menţionaţi, indică faptul că gradul de hidratare influenţează într-o măsură mai mare frecvenţele de vibraţie ale grupelor OH, comparativ cu vibraţiile interne şi externe ale grupei TO_4. În ambele cazuri, dependenţele dintre frecvenţele de vibraţie şi temperatura de deshidratare nu sunt liniare. Una dintre concluziile importante ale acestui studiu se referă la faptul că tendinţele de deplasare ale maximelor benzilor de absorbţie nu pot fi corelate direct cu temperatura, respectiv conţinutul de apă din zeoliţi, ci mai degrabă cu o serie de parametri intrinseci ai cationilor de schimb (raportul sarcină electrică / rază ionică sau sarcină electrică / masă formulară, electronegativitatea Sanderson etc.), care reflectă mult mai bine interacţiunile cation-reţea şi cation-H_2O. Corelaţiile liniare dintre frecvenţele de vibraţie ale grupelor OH, respectiv ale grupelor TO_4, cu electronegativitatea Sanderson, prezentate de autorii menţionaţi, evidenţiază şi faptul că benzile de diagnostic pentru zeoliţii naturali, frecvent utilizate în analizele calitative şi cantitative, sunt extrem de sensibile în raport cu variaţiile raportului Si:Al, natura şi concentraţia cationilor de schimb, iar corelaţiile directe dintre aceşti parametri nu au caracter liniar.

Studiile referitoare la variaţia parametrilor celulei elementare şi caracteristicilor spectrale ale zeoliţilor sintetici din seria clinoptilolit-heulandit (cu Si:Al=2,5÷6) în funcţie de tratamentul termic şi natura cationilor de schimb, efectuate de *D.Zhao et al.* (1988), au condus concluzia că benzile de absorbţie din domeniul 400÷800 cm^{-1} ale zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit sunt puţin sensibile la variaţia raportului Si:Al, iar parametrii celulei elementare variază foarte puţin cu temperatura de deshidratare şi natura cationului de schimb. Aceste rezultate sunt oarecum surprinzătoare şi neconcordante cu un număr însemnat de studii existente în literatura de specialitate (*I.A.Belytskii şi G.A. Golubova, 1972 – tabelul A.6-1, anexa 6; F.Pechar şi D.Rykl, 1985; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984 – figura A.6-1, anexa 6; G.W.Ciciszwili et al., 1990; W. Mozgawa et al., 1999 – figura A.6-2, anexa 6*).

Existenţa fazelor zeolitice complet deshidratate este o problemă extrem de controversată în literatura de specialitate. Cele mai multe studii indică faptul că se pot obţine faze zeolitice complet deshidratate numai de la zeoliţii cu cationi divalenţi, iar pentru majoritatea zeoliţilor deshidratarea şi schimbul ionic conduc la variaţii sensibile ale parametrilor celulei elementare. De asemenea, valorile raportului Si:Al prezintă variaţii, mai mult sau mai puţin evidente, cu variaţia conţinutului de apă, natura şi concentraţia cationilor de schimb. Ca urmare, vibraţiile interne şi externe ale tetraedrului TO_4 din structurile zeoliţilor, vor fi afectate de aceste modificări chimico-structurale, modificări care se reflectă

suficient de clar în variaţiile frecvenţelor de vibraţie caracteristice grupelor TO_4 (*figurile III.33 / 37*). Aceste concluzii nu sunt însă valabilă pentru toate seriile de zeoliţi naturali şi sintetici (*J.Garcia et al., 1992; W.Joswing şi W.H.Bauer, 1992; K.Sthöl et al., 1996; W.H.Bauer şi W.Joswing, 1996; G.Cruciani et al., 1997; G. Cruciani şi F.Gulatieri, 1999; X.Cheng et al., 2000; E.Passaglia et al., 2002; A. Sani et al., 2002*).

Tabelul III.33. Clinoptilolit-rezultatele analizei spectrale în IR - proba SZ-68.

Benzi de absorbţie, cm^{-1}	Peak-uri ν_{max}, cm^{-1}	Observaţii
300-860	325 (?)	Bandă mixtă, foarte largă, intensă şi puternic asimetrizată cu apariţia unor peak-uri simetrici de intensitate medie; ν_{sim} (T-O) şi δ(T-O) reţelei în cuplaj puternic. Peak-uri secundare slabe, datorate absorbţiilor reziduale–cuplaje slabe între: ν(cation-OH) şi ν($MgFe^{3+}$-OH; $Fe^{2+}Fe^{3+}$-OH; MgAl-OH); posibil şi vibraţii de translaţie aparentă a H_2O. $\delta\nu$ = 560 cm^{-1}.
	365	
	405	
	470	
	535	
	560	
	610	
	670	
	730	
	800	
870-1325	890	Îngustă, foarte intensă, slab asimetrică, despicată în trei peak-uri simetrici; $\nu_{asim}(TO_4)$; cuplaje foarte slabe cu: ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi posibil $\nu(Al^{IV}Al^{VI}$-OH; Fe^{3+}Al-OH). Peak-uri secundare foarte slabe. $\delta\nu$ = 455 cm^{-1}.
	920	
	1060	
	1075	
	1155	
	1230	
1525-1800	**1645**	Îngustă; intensitate medie; nedespicată; simetrică; δ(H-O); cuplaje slabe cu: ν_{sim}(T-O) şi ν(cation-H_2O). Peak-uri secundare slabe. $\delta\nu$ = 275 cm^{-1}.
	1660	
2180-3885	3275	Largă; intensă; simetrică; despicare relativ slabă; peak-uri secundare foarte slabe; ν(Si-OH; Al-OH). Cuplaje slabe: H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). $\delta\nu$ = 1075 cm^{-1}.
	3410	
	3450	
	3475	
	3490	
	3645	
	3755	

Notaţii şi condiţii de lucru – v. *tabelul III.25.* Spectrul probei – *figura III.33.* Analist: *D.Bulgariu.*

W.Mozgawa şi colab. (1999), respectiv *W.Mozgawa* (2000; 2001), în studiile privind aplicabilitatea spectroscopiei de IR la descrierea structurii aluminosilicaţilor, au abordat şi o serie de probleme referitoare la corelaţiile dintre structura şi spectrele de IR, respectiv influenţa cationilor de schimb asupra spectrelor de IR ale zeoliţilor naturali. Rezultatele prezentate în aceste studii au evidenţiat câteva aspecte importante: (a) caracteristicile benzilor de vibraţie ale legăturilor (Al)Si-O (poziţia în spectrul de absorbţie şi intensitatea acestora) sunt influenţate în mod semnificativ de variaţiile raportului Si:Al şi gradul de ordonare

a reţelei; (**b**) benzile de absorbţie din regiunea 950÷1200 cm^{-1} sunt puternic influenţate de gradul de ordonare a reţelelor aluminosilicatice; aceste benzi pot fi utilizate la estimarea gradului de ordonare, respectiv la determinarea conţinutului şi distribuţiei relative ale atomilor de aluminiu din structurile zeolitice; (**c**) benzile de absorbţie a legăturilor (Al)Si-O manifestă o tendinţă de deplasare hipsocromă relativă cu creşterea raportului Si:Al, dependenţa putând fi considerată liniară numai pentru un număr redus de zeoliţi naturali (thomsonit, natrolit, scolecit, gmelinit, chabazit, analcim, stilbit şi stelerit); (**d**) benzile de absorbţie din regiunea 550÷650 cm^{-1} şi cele din regiunea 410÷470 cm^{-1} (considerate benzi de pseudovibraţie ale reţelei cristaline) pot fi utilizate la determinarea gradului de amorfizare a reţelelor aluminosilicatice.

Tabelul III.34. Clinoptilolit - rezultatele analizei spectrale în IR - proba SZ-11.

Benzi de absorbţie, cm^{-1}	Peak-uri ν_{max}, cm^{-1}	Observaţii
300-850	345 395 **465** 530 **610** 680 740 790	Bandă mixtă, foarte largă, intens şi puternic asimetrizată cu apariţia unor peak-uri simetrici de intensitate medie; ν_{sim}(T-O) şi δ(T-O) reţelei în cuplaj puternic. Peak-uri secundare slabe, datorate absorbţiilor reziduale – cuplaje slabe între: ν(cation-OH) şi ν($MgFe^{3+}$-OH; $Fe^{2+}Fe^{3+}$-OH; MgAl-OH); posibil şi vibraţii de translaţie aparentă a H_2O. δν = 550 cm^{-1}.
860-1510	910 **1040** **1060** **1105** 1165 1210	Îngustă, foarte intensă, slab asimetrică, despicată în trei peak-uri simetrice; $\nu_{asim}(TO_4)$; cuplaje foarte slabe cu: ν_{sim}(T-O), H_2O-vibraţii reziduale şi posibil ν($Al^{IV}Al^{VI}$-OH; Fe^{3+}Al-OH). Peak-uri secundare foarte slabe. δν = 650 cm^{-1}.
1570-1765	1585 **1645** 1675	Îngustă; intensitate medie; nedespicată; simetrică; δ(H-O); cuplaje slabe cu: ν_{sim}(T-O) şi ν(cation-H_2O). Peak-uri secundare slabe. δν = 195 cm^{-1}.
2800-3905	3200 3405 **3440** **3465** **3620** **3655** **3750**	Largă; intensă; simetrică; despicare relativ slabă însă mai accentuată decât la proba SZ-68; peak-uri secundare foarte slabe; ν(Si-OH; Al-OH). Cuplaje slabe: H_2O-vibraţii reziduale şi ν(cation-H_2O). δν = 1105 cm^{-1}.

Notaţii şi condiţii de lucru – v. *tabelul III.25.* Spectrul probei – *figura III.33.* Analist: *D.Bulgariu.*

Cele mai multe studii din literatura de specialitate converg spre concluzii similare cu cele prezentate anterior. *S.M.Campbelle şi colab.* (1996) au evidenţiat faptul că, pentru zeolitul sintetic HZSM-5, benzile de vibraţie de la 554 cm^{-1} şi 790 cm^{-1} suferă deplasări hipsocrome odată cu creşterea raportului $Al_{(UC)}/Al_{total}$ şi o corelaţie directă între valoarea acestui raport şi conţinutul de apă

din zeolit (Al_{uc} – nr. de atomi de aluminiu per unitate cristalochimică). În ambele cazuri variaţiile sunt neliniare. Alte studii (*K.S.Smirnov şi B. van de Graff, 1996; R.C.Deka et al., 2001; M.M.Mohamed et al., 2003; J.A. van Bokhoven et al., 2003*) au pus în evidenţă influenţe semnificative asupra proprietăţilor chimico-structurale ale zeoliţilor manifestate de flexibilitatea coordinării aluminiului, substituţiile izomorfe ale siliciului din centrele tetraedrice cu Fe, Ti sau alte elemente, coordinarea şi localizarea ionilor de fier în structurile zeolitice etc. În cele mai multe structuri zeolitice, aluminiul (ca şi alţi substituenţi ai siliciului din tetraedre) este legat de centrii reactivi acido-bazici (Brönsted şi Lewis). În funcţie de gradul de hidratare şi natura cationilor de schimb, pot apărea modificări în starea de coordinare a aluminiului, Al(IV) şi Al(VI), ceea ce atrage de la sine variaţii ale raportului Si:Al din centrii tetraedrici şi ale simetriilor locale din reţelele zeolitice. În acest mod pot fi explicate acceptabil variaţiile frecvenţelor de vibraţie din spectrele de absorbţie ale zeoliţilor naturali în raport cu diferiţi parametrii chimico-structurali. Trebuie subliniat şi faptul că observaţiile şi concluziile unor studii, bazate pe metode indirecte şi limitate ca putere de investigaţie, au uneori caracter speculativ.

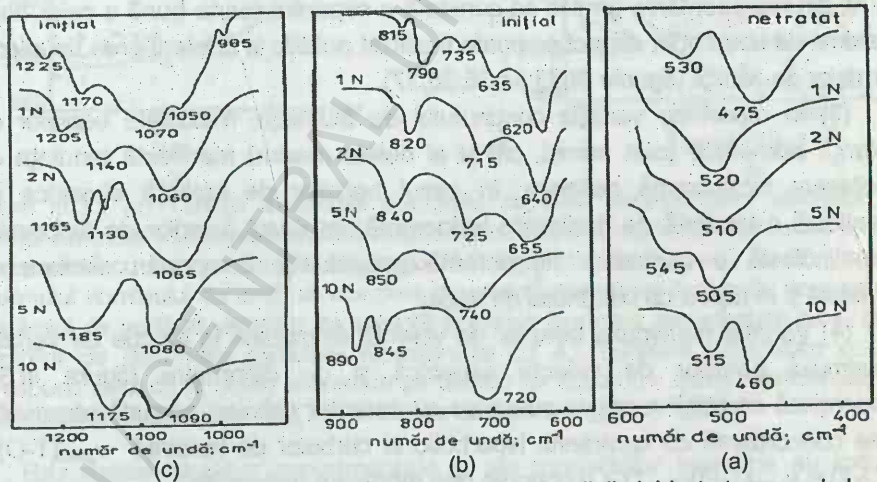


Figura III.34. Modificări în spectrul de absorbţie al clinoptilolitului la tratarea probelor cu soluţii de acid sulfuric: (**a**) domeniul spectral 400÷600 cm^{-1}; (**b**) domeniul spectral 600÷900 cm^{-1}; (**c**) domeniul spectral 900÷1200 cm^{-1} (determinările s-au efectuat pe proba SZ-55; aparat: spectrofotometru de IR model „Specord 75.R"; analist: *D.Bulgariu*).

Modificările structurale şi de compoziţie pe care substituţiile izomorfe le induc în cristalele de zeoliţi se vor reflecta în mod specific atât prin variaţii de ansamblu ale spectrelor de IR, cât şi prin variaţii particulare ale diferitelor benzi

fundamentale de absorbţie. Urmărind variaţia numărului de undă al benzilor corespunzătoare vibraţiilor tetraedrelor TO_4 în funcţie de conţinutul de siliciu, aluminiu şi respectiv în funcţie de raportul Si/Al, modificări semnificative se constată numai pentru benzile de vibraţie asimetrică (*figurile III.34;35;36; tabelele A.6-1;2;3;4, anexa 6*) şi benzile de deformare, concordant cu rezultatele altor studii existente în literatura de specialitate. Însă, rezultatele noastre nu indică corelaţii liniare nici chiar în cazul aceluiaşi tip de zeolit. Spre deosebire de rezultatele existente în literatură, datele noastre experimentale indică şi un comportament antagonist al benzilor de valenţă şi a celor de deformare în raport cu variaţiile raportului Si/Al:

(1) Primul maxim de pe benzile de vibraţie de valenţă asimetrice manifestă o evidentă tendinţă de deplasare spre numere de undă mai mari (efect batocrom), în timp ce primul maxim al benzilor de deformare se deplasează spre valori mai mici ale numărului de undă (efect hipsocrom) odată cu creşterea raportului Si/Al; în ambele cazuri, variaţiile sunt neliniare.

(2) Al doilea maxim, atât de pe benzile de valenţă cât şi de pe benzile de deformare, manifestă o tendinţă de deplasare batocromă cu creşterea raportului Si/Al; din reprezentările grafice se constată o separare foarte bună a celor două maxime de absorbţie, aspect ce poate fi utilizat analitic la diferenţierea tipurilor şi formelor de zeoliţii (*figurile III.33;34;35;36;37*).

(3) În raport cu variaţia conţinutului de aluminiu, maximele benzilor de valenţă asimetrice (atât primul, cât şi al doilea maxim) manifestă tendinţe de deplasare hipsocromă neliniare; în cazul benzilor de valenţă simetrice se manifestă o tendinţă de deplasare batocromă, iar cazul benzilor de deformare este indicată o deplasare hipsocromă accentuată; comportări similare se constată şi în raport cu conţinutul de siliciu.

(4) Variaţia maximului benzilor de valenţă asimetrică în funcţie de variaţia maximului benzilor de valenţă simetrică şi de deformare (*figura III.34*) evidenţiază corelaţii negative puternice cu caracter neliniar; această observaţie este concordantă cu caracterul hiperbolic al curbelor de tendinţă ν_{asim}(T-O) - δ(O-T) şi ν_{asim}(T-O)-ν_{sim}(T-O) obţinute prin modelare matematică.

(5) Modificările din spectrele de IR observate în cazul probelor de clinoptilolit şi heulandit pretratate chimic şi termic şi ale celor modificate prin schimb ionic (*tabelele III.32;33;34* şi *figurile III.32;33;34;38*) sunt, într-o anumită măsură, discordante atât faţă de rezultatele obţinute pe probele de zeoliţi netratate, cât şi cu rezultatele obţinute prin modelarea teoretică.

Benzile de absorbţie din zona 400÷650 cm^{-1}: indică o sensibilitate mică la variaţia raportului Si/Al, atât pentru zeoliţii netrataţi, cât şi pentru probele de

zeoliţi tratate chimic. În cazul clinoptilolitului (*figurile III.34;38*) cu Si/Al = 4,9842 (proba tratată cu H_2SO_4 2N), aparent se formează o nouă bandă de absorbţie cu maximul la 520 cm^{-1} prin fuzionarea benzilor de la 530 şi 475 cm^{-1} existente în spectrele probelor de clinoptilolit cu Si/Al< 4,9. În cazul probei de heulandit tratată chimic (*figura III.38*), „banda aparentă" se formează de la o valoare a raportului Si/Al = 6,3691 (proba tratată cu H_2SO_4 2N). Începând de la valoarea Si/Al = 7,9717 (proba tratată cu H_2SO_4 5N) banda de la 520 cm^{-1} suferă o despicare aproape simetrică, iar benzile nou formate suferă deplasări antagoniste în spectrele de absorbţie. În cazul heulanditului această despicare nu a fost observată.

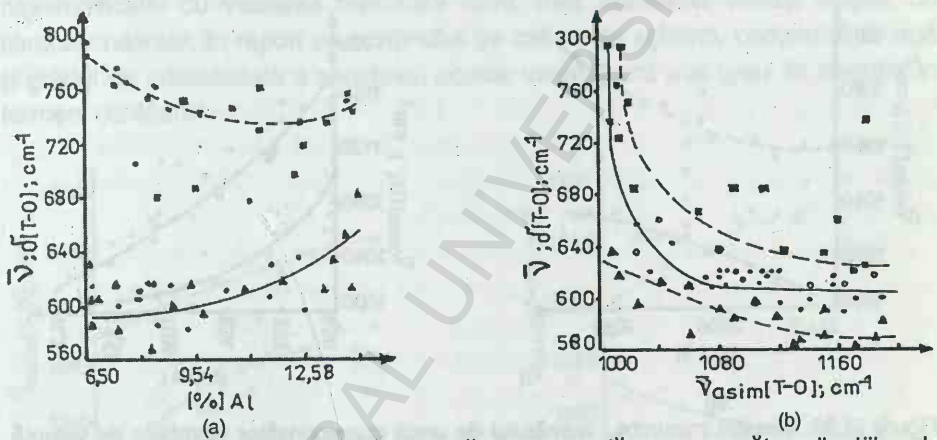


Figura III.35. (**a**) Variaţia maximului numărului de undă corespunzător vibraţiilor de valenţă simetrice (curba reprezentată cu linie întreruptă) şi vibraţiilor de deformare (curba reprezentată cu linie continuă) a legăturilor T-O în funcţie de [%,grav.] Al; (**b**) Variaţia maximului numărului de undă al vibraţiilor de valenţă asimetrice în funcţie de maximul numărului de undă al vibraţiilor de valenţă simetrice (punctele reprezentate cu ▪) şi al vibraţiilor de deformare (punctele reprezentate cu ▲); punctele simbolizate cu (o) corespund celui de al doilea maxim de pe benzile de absorbţie; curba reprezentată cu linie continuă redă variaţia $\nu_{asim}(TO)$ în funcţie de raportul $\nu_{sim}(TO) / \delta(TO)$.

Rezultatele studiilor experimentale şi ale modelărilor teoretice au indicat faptul că, în cazul benzii de la 520 cm^{-1} a clinoptilolitului tratat chimic, cel mai probabil se realizează separarea a două benzi fundamentale de absorbţie (una datorată vibraţiilor de deformare ale legăturilor O-T-O şi una datorată vibraţiilor celulei elementare), probabilitatea de realizare a despicării benzii respective fiind foarte mică. Această ipoteză are consistenţă teoretică şi este susţinută de următoarele date experimentale: (**1**) prin tratament termic se constată că benzile de deformare a legăturilor O-T-O (1000; 710 şi 460 cm^{-1}) rămân practic

neschimbate, în timp ce benzile ce caracterizează structura (~1130; ~780; ~570 şi ~380 cm^{-1}) se reduc proporţional cu scăderea cristalinităţii structurii zeoliţilor; (2) tendinţele de deplasare în spectru a celor două benzi; banda de absorbţie corespunzătoare vibraţiilor reţelei suferă deplasări hipsocrome mai accentuate; (3) calculul energiilor de tranziţie pentru cele două benzi nu indică existenţa unei degenerări la nivelul vibraţiilor de deformare a legăturii O-T-O; (4) modificările celor două benzi în funcţie de natura şi conţinutul cationilor de schimb şi în funcţie de conţinutul de apă din zeoliţi; banda corespunzătoare vibraţiilor celulei elementare (460 cm^{-1}) manifestă o sensibilitatea mult mai mare la aceste variaţii decât cea corespunzătoare vibraţiilor de deformare a legăturilor T-O.

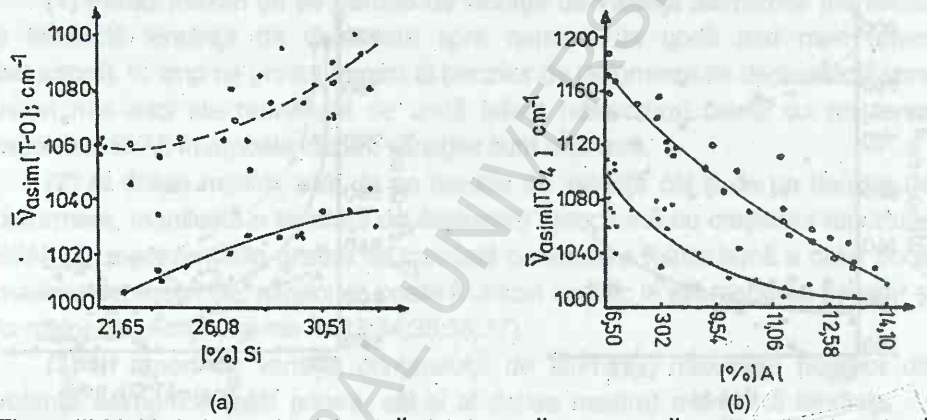


Figura III.36. Variaţia maximului numărului de undă corespunzător vibraţiilor de valenţă asimetrice a legăturilor T-O în funcţie de [%,grav.] Si (**a**) şi [%,grav.] Al (**b**). (●) – primul maxim al benzii de absorbţie (maximul absolut); (O) – al doilea maxim de pe benzile de absorbţie.

În diferite studii *(P.K.Dutta et al., 1991; 1998; S.M.Campbelle et al., 1996; G. Rodriguez-Fuente et al., 1998; W.Mozgawa, 2000; 2001; M.M.Mohamed et al., 2003*), peak-urile din regiunea 450÷550 cm^{-1}, care apar la diferite serii de zeoliţi aproximativ la aceleaşi numere de undă, au fost corelate cu media unghiului legăturii T-O-T şi cu gradul de ordonare a reţelelor zeolitice. În general, lărgimea benzilor de absorbţie din zona 400÷650 cm^{-1} a zeoliţilor naturali creşte aproximativ liniar cu conţinutul de aluminiu din reţelele zeolitice. Intensitatea benzilor scade însă neliniar. Aceste observaţii au fost valorificate şi de noi în scop analitic, la stabilirea mai sigură a benzilor de diagnostic, interpretarea structurii şi gradului de ordonare a reţelelor zeolitice etc. (*D.Bulgariu, 2002*).

Analiza datelor teoretice şi experimentale proprii şi a celor din literatură, referitoare la benzile de absorbţie din regiunea 400÷650 cm^{-1} a zeoliţilor naturali,

conduce la următoarele concluzii: (**1**) sensibilitatea acestor benzi la variaţiile raportului Si / Al este redusă; (**2**) odată cu creşterea valorii raportului Si/Al, au loc separări ale benzilor fundamentale de absorbţie şi deplasări relativ slabe (în general, hipsocrome) ale benzilor separate; (**3**) de obicei, intensitatea benzilor din această zonă scade neliniar cu creşterea valorii raportului Si/Al; atenuarea intensităţii acestor benzi este acompaniată totdeauna de lărgirea şi asimetrizarea lor, cu apariţia unor peak-uri de absorbţie secundare; (**4**) sunt extrem de sensibile la variaţiile conţinutului de cationi de schimb şi a conţinutului de apă (tratamente termice); a fost observată şi o anumită dependenţă de natura cationului de schimb; (**5**) maximele de absorbţie ale acestor benzi variază nesemnificativ cu valoarea raportului Si/Al, însă manifestă variaţii ample, cu caracter neliniar, în raport cu conţinutul de cationi de schimb, conţinutul de apă şi gradul de cristalinitate a zeolitului; aceste variaţii sunt mai greu de discutat în termeni cantitativi.

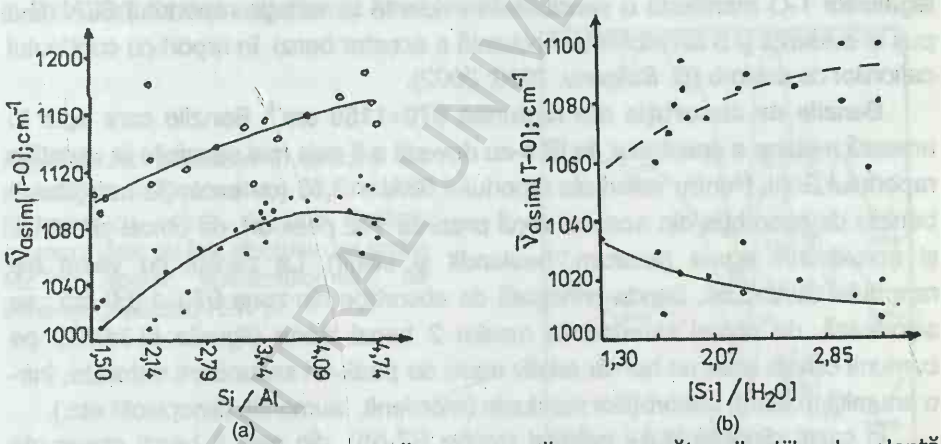


Figura III.37. Variaţia maximului numărului de undă corespunzător vibraţiilor de valenţă asimetrice a legăturilor T-O în funcţie de raportul Si/Al (**a**) şi în funcţie de raportul Si/H_2O (**b**). (●) primul maxim al benzii de absorbţie (maximul absolut); (O) al doilea maxim de pe benzile de absorbţie.

Benzile de absorbţie din regiunea 690÷900 cm^{-1}. În această regiune a spectrelor de IR ale zeoliţilor naturali apar 3÷5 benzi de absorbţie ale căror numere de undă maxime sunt relativ sensibile la variaţia raportului Si/Al. Aceste benzi manifestă însă tendinţe individuale de variaţie în raport cu acest parametru. Spectrele de IR pentru zeoliţii cu Si:Al ≤ 2,6231 sunt relativ simple în această zonă. Din punct de vedere analitic, importantă este banda care apare între limitele 720÷815 cm^{-1} la toţi zeoliţii, deoarece această bandă reprezintă un indicator pentru grupele funcţionale Si-O$^-$, fiind extrem de sensibilă la schimbul

ionic (*M.Cruceanu et al., 1986; P.K.Dutta şi M.Puri, 1987; Ch.Peuker, 1995; V.A. Ermoshin et al., 1997; W.Mozgawa, 2001*). Modurile de variaţie ale benzilor din zona 600÷900 cm^{-1}, pentru cazul clinoptilolitului şi heulanditului, sunt prezentate în figurile III.34;38.

În cazul probei de clinoptilolit, până la o valoare a raportului Si:Al = 7,9717 (probele tratate cu H_2SO_4 1; 2 şi 5 N), cele 5 benzi de absorbţie, identificate în spectrul probei iniţiale, fuzionează cu formarea a două benzi puternice cu maximele la 850 şi 740 cm^{-1}. La creşterea ulterioară a valorii raportului Si/Al, cele două benzi se separă complet, iar banda de la 850 cm^{-1} se despică formând două benzi simetrice cu maximele la 890 şi 845 cm^{-1}. În cazul probei de heulandit tratată chimic, această despicare nu a fost observată. Concomitent cu creşterea raportului Si:Al se constată o puternică tendinţă de deplasare batocromă a benzilor separate, lărgirea şi atenuarea intensităţii lor. Dintre benzile care apar în această regiune, numai cele corespunzătoare vibraţiilor de deformare a legăturilor T-O manifestă o sensibilitate evidentă la variaţia raportului Si/Al. S-a pus în evidenţă şi o sensibilitate moderată a acestor benzi în raport cu conţinutul cationilor de schimb (*D. Bulgariu, 2000; 2002*).

Benzile de absorbţie din regiunea 970÷1150 cm^{-1}. Benzile care apar în această regiune a spectrelor de IR s-au dovedit a fi cele mai sensibile la variaţiile raportului Si:Al. Pentru valori ale raportului Si/Al < 3,56 (cu excepţia natrolitului) benzile de absorbţie din această zonă prezintă 1÷2 peak-uri, de obicei simetrice şi aproximativ egale (analcim, heulandit şi stilbit). La zeoliţii cu valori ale raportului Si/Al>3,56, banda principală de absorbţie din zona 970÷1150 cm^{-1} se scindează, de obicei simetric, în maxim 2 benzi mixte (*figurile III.34;38*), pe conturul cărora apar un număr relativ mare de peak-uri secundare datorate, într-o anumită măsură, absorbţiilor reziduale (mordenit, laumontit, clinoptilolit etc.).

În cazul clinoptilolitului netratat (proba SZ-55), din cele 5 benzi observate iniţial (cu maximele la: 985; 1050; 1070; 1170 şi 1225 cm^{-1}), la o valoare a raportului Si/Al = 4,9892 (proba tratată cu H_2SO_4 2 N), primele trei benzi se unesc într-o bandă mai largă cu maximul la 1060 cm^{-1}. Benzile de la 1170 şi 1225 cm^{-1} suferă deplasări batocrome accentuate, se lărgesc şi se amplifică, individualizându-se în două benzi cu maximele la 1040 şi 1205 cm^{-1} (*figura III.34*). Pentru valori ale raportului Si/Al=7,9717÷17,9245, banda nou formată de la 1060 cm^{-1} se lărgeşte, scade în intensitate şi se deplasează batocrom până la 1080 cm^{-1}. În acelaşi timp, benzile de la 1140 şi 1225 cm^{-1} fuzionează într-o bandă largă şi relativ intensă cu maximul la 1175 cm^{-1}. La creşterea ulterioară a raportului Si/Al, cele două benzi se îngustează, manifestând o anumită tendinţă de suprapunere reciprocă.

În cazul probei de heulandit tratată chimic (*figura III.38*), se remarcă doar deplasarea batocromă puternică, lărgirea şi atenuarea intensităţii benzii de la 1080 cm^{-1} din proba iniţială. De menţionat faptul că, pentru ambele probe de zeoliţi tratate chimic, la valori ale raportului Si/Al > 7,9717 pentru clinoptilolit (proba tratată cu H_2SO_4 5N) şi 9,9512 pentru heulandit (proba tratată cu H_2SO_4 5N), banda de la 1655 cm^{-1}, atribuită vibraţiilor de deformare ale H_2O, dispare fără a fuziona cu banda de absorbţie corespunzătoare vibraţiilor de valenţă asimetrice a legăturilor T-O.

Este interesant de comparat rezultatele analizei spectrale în IR cu cele obţinute prin spectrometrie Raman. Datele existente indică faptul că, numai în cazul zeoliţilor cu simetrie cubică, benzile din IR şi cele Raman se exclud mutual. În celelalte cazuri, probabil, cele două tipuri de benzi se influenţează reciproc cu atât mai intens cu cât valoarea raportului Si/Al este mai mare (*P.F.McMillan şi A.M.Hofmeister, 1988; P.K.Dutta et al., 1988; 1991; K.S.Smirnov şi B. van de Graff, 1996; P-,P.Knops-Gerrits et al., 1997).*

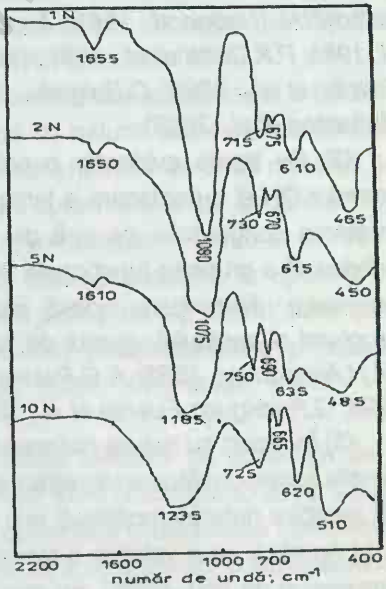


Figura III.38. Modificări în spectrul de absorbţie a heulanditului la tratarea probelor cu soluţii de acid sulfuric (determinările au fost efectuate pe proba MZ-26; aparat: spectrofotometru de infraroşu „Specord 75.R").

Benzile de absorbţie ale apei. Valorile frecvenţelor de absorbţie caracteristice moleculelor de apă din structurile zeolitice prezentate în literatura de specialitate, chiar şi pentru acelaşi tip de zeolit, sunt extrem de variate, iar interpretările analitice efectuate în baza acestor date sunt contradictorii şi controversate (*R.G.Milkey, 1960; W.J.Potts Jr., 1963; G.R.Hunt şi J.W. Salisbury, 1970; 1973; I.A.Belytskii şi G.A.Golubova, 1972; C.V.Farmer, 1974;*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

E.G.Brame Jr. şi J.G.Grasselli, 1976; 1977; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; M. Cruceanu et al., 1986; A.L.Smith, 1979; Ch.Peuker, 1995; W. Mozgawa, 2000; 2001). În *paragraful III.5-3* sunt prezentate domeniile spectrale de absorbţie pentru apa din zeoliţi şi modul de atribuire a benzilor caracteristice de absorbţie pe tipuri de vibraţii.

Analiza critică a rezultatelor experimentale proprii (*tabelele III.25 / 34* şi *figurile III.25 / 38*) şi a celor existente în literatura de specialitate (*anexa 6*) conduc la următoarele concluzii:

(**1**) Benzile de absorbţie caracteristice grupelor OH pot suferi variaţii semnificative (deplasări hipso- sau batocrome, modificări ale formei, variaţii ale lărgimii şi intensităţii benzilor etc.) datorită: „speciaţiei intracristaline" sau „speciaţiei superficiale" a moleculelor de apă, caracteristicilor chimico-structurale (număr de coordinare, tip de hibridizare, electronegativitate etc.) a atomului de care se fixează aceste grupe funcţionale, natura şi concentraţia cationilor de schimb. Semnificative sunt deplasările în funcţie de valorile rapoartelor Si:Al şi „cationi"/Al (*Habgood, 1965; Angell şi Schaffer,1965* – după *M. Cruceanu et al.,1986; P.K.Dutta et al., 1991; 1998; S.M.Campbelle et al., 1996; G.Rodriguez-Fuente et al., 1998; D.Bulgariu, 2000; 2002; W.Mozgawa, 2000; 2001; M.M. Mohamed et al., 2003*).

(**2**) Se poate evidenţia o scădere a intensităţii benzilor de absorbţie a grupelor OH şi o deplasare a lor spre lungimi de undă mai mici concomitent cu creşterea conţinutului de apă din zeoliţi. Trebuie subliniată aici comportarea individuală a grupelor funcţionale Si-OH; Al-OH şi „cation"-OH în raport cu acest parametru, diferenţiere indusă probabil de influenţa mai multor factori: tipul structural al zeolitului, gradul de cristalinitate, natura cationului de schimb etc. (*M.H.Annaghiev, 1986; A.G.Pelmenschikov et al., 1995; S.M.Campbelle et al., 1996; G.Rodriguez-Fuente et al., 1998*).

(**3**) În raport cu natura cationului de schimb sensibilitatea cea mai mare o au benzile corespunzătoare vibraţiilor legăturilor „cation"-OH. Spectrele de absorbţie ale zeoliţilor naturali modificaţi prin schimb ionic cu elemente monovalente (Na, K, Li Ag etc.), cu o valoare a raportului „cation"/Al < (0,95÷1,15), precalcinaţi la temperaturi de 350÷450°C, nu mai conţin benzile caracteristice grupelor OH, în timp ce spectrele zeoliţilor modificaţi prin schimb ionic cu elemente având mai multe stări de oxidare conţin aceste benzi de absorbţie. În ultimul caz, schimbul ionic şi tratamentul termic produc o serie de modificări chimico-structurale marcate în spectrele de absorbţie prin apariţia unor peak-uri suplimentare de absorbţie. Aceste benzi se menţin în spectrele zeoliţilor precalcinaţi până la 600°C - cazul clinoptilolitului, heulanditului şi mordenitului (*I.Bedelean şi S.D.*

Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986; D.L.Bish, 1988; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1999; K. Marsanich et al., 2002).

(4) Benzile de absorbţie din zona 3550÷3650 cm^{-1} (extrem de sensibile la procesele de hidratare-deshidratare) ale zeoliţilor cu un conţinut relativ mare de aluminiu, apă şi elemente alcaline (analcim, natrolit, mezolit, chabazit, laumontit etc.) pot fi explicate, într-o măsură acceptabilă, prin existenţa unui deficit de cationi în structurile zeolitice (*I.A.Belytskii şi G.A.Golubova, 1972; M. Cruceanu et al., 1986*), deficit compensat parţial de ionii H^+ generaţi prin procese de „speciaţie internă sau superficială" a moleculelor de apă (*D.Bulgariu, 2002*). Această atribuire este însă discutabilă în cazul când zeoliţii conţin elemente cu mai multe stări de oxidare (Fe, Mn, Cr, Ni, etc.) sau / şi elemente care pot hidroliza uşor în poziţiile de schimb ionic. În aceste cazuri, benzile de absorbţie care apar în zona 3655÷3695 cm^{-1} pot fi explicate fie prin deplasarea batocromă a benzilor generate de deficitul cationic din reţelele zeolitice, fie prin interacţiunea dintre cationii elementelor cu mai multe stări de oxidare şi moleculele de apă reţinute puternic, respectiv cu atomii de oxigen din reţeaua zeolitului (*H.Gottardi şi E.Galli, 1985; T.Kawai şi K.Tsutsumi, 1998*).

(5) În linii generale, se poate evidenţia o comportare antagonistă a benzilor de absorbţie de la 1650 şi 3700 cm^{-1} în raport cu natura cationului de schimb: maximul benzii de la 1650 cm^{-1} se deplasează spre numere de undă mai mici, iar maximul benzii de la 3700 cm^{-1} se deplasează spre numere de undă mai mari odată cu creşterea razei cationului de schimb (*G.Rodriguez-Fuente et al., 1998; D.Bulgariu, 2000; 2002; W.Mozgawa, 2000*). Însă, deplasările în spectrul de absorbţie a acestor benzi sunt influenţate foarte mult şi de alţi factori: potenţialul electrostatic al zeolitului, potenţialul de ionizare, polarizabilitatea şi puterea polarizantă a cationului (*M.Cruceanu et al., 1986; Ch.Peuker, 1995; V.A. Ermoshin et al., 1997*).

(6) Poate fi discutată calitativ şi sensibilitatea benzilor de absorbţie de la 1650 şi 3700 cm^{-1} în raport cu variaţia raportului Si:Al (*D.Bulgariu, 2000; 2002*). Principial, creşterea conţinutului de aluminiu determină o deplasare hipsocromă a benzii de la 3700 cm^{-1}, însă o analiză riguroasă a sensibilităţii acestor benzi la absorbţie faţă de variaţia raportului Si:Al trebuie să ţină cont şi de modificările chimico-structurale pe care substituţiile izomorfe le produc în reţelele zeolitice.

Aspectele discutate în acest paragraf au constituit elementele de referinţă la selecţionarea benzilor de diagnostic pentru analizele calitative şi cantitative ale mineralelor din tufurile vulcanice. De asemenea, aceste rezultate s-au dovedit a fi extrem de utile la analiza reactivităţii acido-bazice a aluminosilicaţilor şi la interpretarea proceselor de la interfaţa mineral / soluţie.

III.5-3. Analiza calitativă

III.5-3.1. Metodologia de lucru

Metoda 1: probele de tuf vulcanic au fost pregătite şi analizate după metoda curentă (tehnica pastilării în KBr) fără separări şi pretratamente preliminare (*J.E. Brame Jr. şi J.G.Grasselli, 1976; 1977; A.L.Smith, 1979; N.Iorga, 1981; J.L. White şi C.B.Roth, 1986, G.Calas şi F.G. Hawthornw, 1988*).

Metoda 2: analizele au fost conduse după metodologia descrisă la metoda 1, însă ca probe de lucru s-au utilizat fracţiunile monominerale separate din tufurile vulcanice (*I.Bengeanu et al., 1983; J.Hlavay et al., 1977; 1978; 1979*).

Metoda 3: este metoda propusă de noi, aplicabilă atât în scop calitativ, cât şi în scop cantitativ (*D.Bulgariu, 2000; 2002*). În principiu, metoda constă în utilizarea ca referinţă a unui amestec de KBr şi o „matrice" obţinută prin separare din probele de tuf supuse analizelor. Pentru determinarea zeoliţilor s-a procedat în modul următor: din probele de tuf vulcanic au fost separate două fracţiuni minerale, o „fracţiune zeolitică" şi o „fracţiune poliminerală" (conţine toate celelalte componente minerale ale probei de tuf, în afară de zeoliţi); ambele fracţiuni au fost prelucrate în condiţii similare şi incorporate în pastile cu suport de KBr; preparatul ce conţine „fracţiunea poliminerală" a fost utilizat ca referinţă.

III.5-3.2. Identificarea şi diferenţierea zeoliţilor din tufurile vulcanice

Conform datelor existente în literatura de specialitate (*anexa 6*) şi rezultatelor experimentale proprii (*subcapitolul III.5-2; anexa 6*), principalele benzi de absorbţie care apar în spectrele de absorbţie în infraroşu ale zeoliţilor naturali au fost atribuite următoarelor unităţi chimico-structurale:

1. Vibraţiile interne ale tetraedrilor [TO_4] ($T \equiv Si, Al$):

(a) *Vibraţiile de valenţă:* apar slab cuplate cu alte benzi de absorbţie (vibraţii ale grupelor hidroxil şi moleculelor de apă legate de cationii de schimb; vibraţii ale reţelei etc.) în zona 700÷1200 cm^{-1}. Vibraţiile de valenţă asimetrice (ν_{asim}) apar la 970÷1100 cm^{-1}, iar vibraţiile de valenţă simetrice (ν_{sim}) la 800÷600 cm^{-1}. În spectrele de IR ale zeoliţilor cu structuri mai complicate apar şi benzi de absorbţie mixte în domeniul 540÷500 cm^{-1}, benzi care de multe ori sunt atribuite în mod eronat vibraţiilor de deformare a legăturilor T-O, vibraţilor cationilor în coordinare octaedrică sau vibraţiilor reţelei.

(b) *Vibraţiile de deformare (δ):* apar puternic cuplate în special cu benzile de vibraţie ale cationilor în coordinare octaedrică şi benzile de „translaţie aparentă" a grupelor hidroxil în regiunea 150÷600 cm^{-1}.

Observaţii. Benzile de vibraţie internă ale tetraedrilor [TO_4] prezintă o anumită variabilitate a frecvenţei maxime de absorbţie, în limitele amintite

anterior, în funcţie de particularităţile chimico-structurale ale fiecărui zeolit. Astfel, pentru $[SiO_4]$ izolat ν_{asim}= 800÷1000 cm^{-1}, $[SiO_4]$ condensat ν_{asim}= 900÷200 cm^{-1}, $[SiO_6]$ condensat ν_{asim}= 800÷1000 cm^{-1}; pentru: $[AlO_4]$ izolat ν_{asim}=650÷800 cm^{-1}, $[AlO_4]$ condensat ν_{asim}= 700÷900 cm^{-1}, iar pentru $[AlO_6]$ izolat ν_{asim}=400÷450 cm^{-1}, $[AlO_6]$ condensat ν_{asim}= 500÷650 cm^{-1}. În general, benzile de vibraţie pentru $[SiO_6]$ condensat apar în regiunea ν_{asim} =950÷600 cm^{-1}, în timp ce benzile de deformare apar în spectrele Raman (*G.R.Hunt şi J.W.Salisbury, 1970; 1971; 1973; 1974; E.M.Flaningen et al., 1971; I.A.Belytskii şi G.A.Golubova, 1972; C.V. Farmer, 1974; E.G.Brame Jr. şi J.G.Grasselli, 1976; 1977; A.H.Annaghiev, 1986; J.L.White şi C.B.Roth, 1986; C.Calas şi F.G.Hawthorne, 1988; P.F.McMillian şi A.M.Hofmeister, 1988; P.K.Dutta şi J.Twu, 1991; W.Mozgawa et al., 1999; W. Mozgawa, 2000; 2001*).

Dintre benzile de valenţă ale tetraedrilor $[TO_4]$, cele care apar la ν_{asim}= 950÷ 1100 cm^{-1} sunt extrem de sensibile la variaţia raportului Si:Al (*paragraful III.5-2*). De obicei, aceste benzi suferă deplasări hipsocrome odată cu creşterea conţinutului de aluminiu a zeoliţilor. O comportare similară a fost pusă în evidenţă şi în cazul benzilor din spectrele Raman care apar aproximativ în aceeaşi zonă a spectrului. Tratamentele termice şi modificările prin schimb ionic nu produc variaţii semnificative la nivelul benzilor de absorbţie datorate vibraţiilor interne ale tetraedrilor $[TO_4]$.

2. Vibraţiile apei. În literatura de specialitate există vii controverse în legătură cu atribuirea benzilor din spectrele de IR ale zeoliţilor naturali diferitelor moduri de vibraţie ale apei zeolitice. În general, benzile de absorbţie datorate vibraţiilor de valenţă ale O-H apar în zona 3400÷3750 cm^{-1}, iar cele datorate vibraţiilor de deformare (libere) apar în zona 600÷950 cm^{-1}.

Distribuţia benzilor de absorbţie ale apei zeolitice pe moduri particulare de vibraţie este mai dificil de realizat şi oarecum nesigură. De obicei, vibraţiilor de valenţă ale O-H libere le sunt atribuite benzile de la 3700 cm^{-1} şi 3675 ÷ 3540 cm^{-1}, în timp ce vibraţiilor de valenţă ale O-H „legate" le este atribuită banda din zona 3390÷2500 cm^{-1}. După cele mai multe opinii, aceste benzi de absorbţie corespund „apei legată" de structurile zeolitice. Banda de la 1700÷1610 cm^{-1} este atribuită vibraţiilor de deformare a O-H liberā (?); de cele mai multe ori se consideră că această bandă de absorbţie corespunde apei asociate cationilor de schimb din structurile zeolitice.

Observaţii. Pe baza consideraţiilor de simetrie şi a sensibilităţii anumitor benzi de absorbţie faţă de variaţiile rapoartelor Si:Al şi Si:(Al+Fe) sau faţă de pretratamentele aplicate probelor de zeoliţi, s-a stabilit că banda din zona 3750÷ 3740 cm^{-1} corespunde vibraţiilor de valenţă a grupelor Si-OH, benzile din zona

3685÷3710 cm^{-1} corespund vibraţiilor de valenţă ale grupelor Al-OH, iar benzile din zona 3640÷3540 cm^{-1} corespund vibraţiilor grupelor (cation)-OH. Benzile de vibraţie ale grupelor O-H din poziţiile octaedrice apar în zona 800÷ 950 cm^{-1}: pentru grupele $(Fe^{2+}Fe^{3+})$-OH şi $(MgFe^{3+})$-OH: $\nu \cong 800$ cm^{-1}, pentru grupele (MgAl)-OH: $\nu \cong 840$ cm^{-1}, pentru grupele $(Fe^{3+}Al)$-OH: $\nu \cong 890$ cm^{-1}, iar pentru grupele $(Al^{IV}Al^{VI})$-OH: $\nu \cong 950 \div 915$ cm^{-1} (*C.V.Farmer, 1974; A.H.Annaghiev, 1986; L.Matei et al., 1986; L.White şi C.B.Roth, 1986; A.G.Pelmenschikov et al., 1995; S.M.Campbelle et al., 1996; G.Rodriguez-Fuente et al., 1998*). Literatura de specialitate nu oferă încă soluţii unanim acceptate pentru aceste probleme.

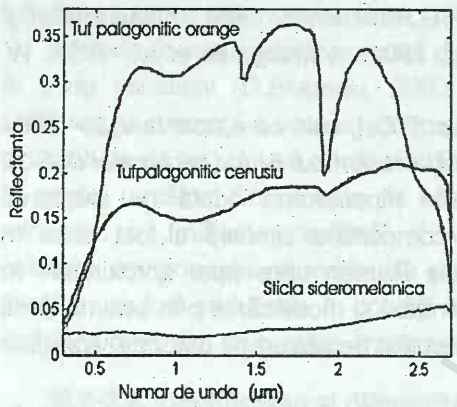


Figura III.39. Spectrele de IR pentru tephra Pavant Butte şi Tabernacle Hill, Utah (*W.H.Farrand, 2003*).

3. Vibraţiile datorate reţelei zeolitice. Benzile cele mai intense apar în zona 500÷650 cm^{-1} (atribuite vibraţiilor inelelor duble D4R şi D6R) şi în zona 300 ÷420 cm^{-1} (atribuite vibraţiilor ferestrelor de acces în golurile poliedrice ale structurilor zeolitice). Banda de absorbţie de la 500÷650 cm^{-1} este întâlnită la toţi zeoliţii care conţin inele duble (*M.Cruceanu et al., 1986; W.Mozgawa et al., 1999*). Numerele de undă şi intensităţile acestor benzi de absorbţie variază semnificativ cu natura şi conţinutul cationilor de schimb şi pretratamentele (termice, chimice, schimb ionic) aplicate probelor de zeoliţi (*F.Pechar şi D.Rykl, 1985; G.W.Ciciszwili et al., 1990; W.Mozgawa, 2000; 2001*).

Spectrele de IR ale zeoliţilor deshidrataţi nu prezintă modificări în domeniile discutate anterior, deoarece apa din structurile zeolitice nu absoarbe în această zonă a spectrului. Însă, dacă zeolitul aflat iniţial în forma alcalină (Na, K)-zeolit este modificat prin schimb ionic cu un cation divalent, atunci în spectrele de absorbţie apar modificări semnificative. Prin deshidratare au loc migrări ale cationilor divalenţi din interiorul cavităţilor sodalitice în interiorul prismelor hexagonale D6R şi, în consecinţă, are loc o modificare a frecvenţelor de absorbţie caracteristice inelului dublu de la 570 cm^{-1} şi a ferestrei inelare de la

390 cm^{-1}. Prin rehidratarea probei spectrul revine la forma iniţială (*I.A.Belytskii şi G.A.Golubova, 1972; E.M.Flaningen et al., 1971; V.C.Farmer, 1974; M. Cruceanu et al.,1986; N.K.Moroz et al., 1998; K. De Boer et al., 1995; W. Mozgawa et al., 1999*).

4. Vibraţiile datorate cationilor de schimb. Benzile de absorbţie corespunzătoare apar, de regulă, în zona 70÷150 cm^{-1}, fiind vizibile mai ales în spectrele Raman (*J.L.White şi C.B.Roth, 1986; P.F.McMillan şi A.M.Hofmeister, 1988; G.Rodriguez-Fuente et al., 1998; Ath.Godelitsas şi Th.Armbruster, 2003*).

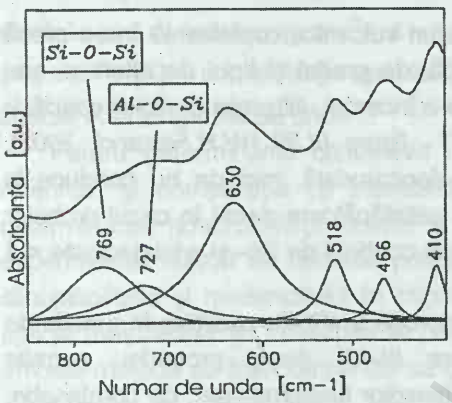


Figura III.40. Descompunerea spectrului de IR a gmelinitului (*W.Mozgawa et al., 1999*).

Observaţii. Spectroscopia de absorbţie moleculară în IR poate oferi informaţii la nivel molecular despre structura şi proprietăţile mineralelor. Fiecare mineral are un spectru de infraroşu caracteristic, ceea ce dă posibilitatea utilizării spectrometriei de absorbţie moleculară în IR la determinări calitative, cantitative şi structurale. Spectrometria de IR nu este limitată numai la decelarea anumitor grupuri şi fragmente moleculare specifice. Vibraţiile interatomice pot oferi informaţii referitoare la modificările de structură şi chimism ale mineralelor.

În general, interpretarea spectrelor de IR este relativ simplă şi constă în identificarea modurilor de vibraţie normale ale atomilor şi grupurilor de atomi din reţelele cristaline, lucru care se realizează fie pe baza unor reguli şi modele semiempirice, fie pe baza teoriei grupurilor de simetrie. În cazul zeoliţilor naturali, cu structuri relativ complexe, această identificare este mai dificilă datorită numărului mare de moduri de vibraţie specifice ale fragmentelor cheie din structură. O serie de ambiguităţi pot apărea şi datorită faptului că frecvenţele şi intensităţile benzilor de absorbţie calculate prin metode semiempirice nu au o acurateţe prea bună şi diferă de cele mai multe ori de valorile observate experimental. În cazul reţelelor cristaline ale mineralelor, semnalele decelate prin spectroscopie de IR sunt complicate şi din cauza câmpului electric creat de ionii

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

din nodurile reţelelor (*P.F.McMillan şi A.M.Hofmeister, 1988; W.Mozgawa et al., 1999; J.K.Gillie et al., 2000*).

În funcţie de scopul propus şi complexitatea probelor, la efectuarea analizelor calitative s-a procedat în modul următor:

(**1**) Compararea spectrelor obţinute cu datele din cataloagele spectrale sau cu cele obţinute, în aceleaşi condiţii de lucru, pe probe etalon; apoi s-a procedat la atribuirea raţională a benzilor de vibraţie din spectrele obţinute, diferitelor fragmente moleculare cheie, pe baza regulilor semiempirice cunoscute şi / sau pe baza teoriei grupurilor de simetrie.

(**2**) Pentru diferenţierea tipurilor de tufuri vulcanice coprezente într-o probă de lucru, în funcţie de natura petrografică, de gradul şi tipul de alterare, sau pentru diferenţierea zeoliţilor coprezenţi, s-a încercat utilizarea benzilor specifice de absorbţie ale Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al^{3+} şi Ti^{4+} - *figura III.39* (*W.H.Farrand, 2003*). Încercările noastre au indicat faptul că, deocamdată, metoda nu conduce la rezultate cu acurateţe şi reproductibilitate satisfăcătoare decât în cazul probelor de tufuri vulcanice vitrocristaloclastice cu un conţinut de lito- şi cristaloclaste < 1 % (*D. Bulgariu, 2002*).

(**3**) Descompunerea spectrelor de absorbţie în IR ale zeoliţilor în funcţie de tipurile fundamentale de vibraţie (*figura III.40*). Acest procedeu permite identificarea şi diferenţierea mai sigură a benzilor fundamentale, de combinaţie, a rezonanţelor Fermi etc. şi poate fi utilizată cu rezultate bune în numai în cazul probelor monozeolitice (*W.Mozgawa et al., 1999*). Metoda nu conduce la rezultate sigure în cazul probele de tuf vulcanic brut, iar în cazul concentratelor zeolitice acurateţea şi reproductibilitatea sunt satisfăcătoare numai în cazul probelor cu un conţinut de impurităţi < 1,5% (*D.Bulgariu, 2002*).

Metoda aplicată în mod curent de noi, denumită preliminar „metoda adaosului de matrice în blanc", oferă o posibilitate de îmbunătăţire a performanţelor metodelor anterioare.

III.5-4. Analiza cantitativă

III.5-4.1. Metodologia de lucru

Aplicarea legii Lambert-Beer pentru determinările cantitative în domeniul infraroşu prezintă două probleme dificil de rezolvat practic: (**1**) cunoaşterea cu precizie a lungimii drumului parcurs de radiaţie, cu posibilitatea de a fi reprodusă exact, (**2**) cunoaşterea absorbtivităţii molare. Aceste două aspecte sunt influenţate într-o măsură considerabilă de procedeele de obţinere a preparatelor pentru analiză şi de o serie de parametrii instrumentali utilizaţi la fiecare măsurătoare, fiind dificil de controlat experimental (*J.Hlavay et al., 1977; 1978;*

1979; A.L.Smith, 1979; D.J.Pietrzyk şi C.W.Frank, 1989; S.Petrov, 1993; K. Marsanich et al., 2002).

Forma curentă sub care se aplică legea Lambert-Beer în determinarea cantitativă a zeoliţilor din probele monominerale este următoarea (*V.Busigny et al., 2003*):

$$A_X^{\lambda} = \frac{d.\rho.\varepsilon_X^{\lambda}}{M_X}.[X] \qquad \text{(III.17)}$$

în care: A_X^{λ} – absorbanţa speciei moleculare X (unităţi logaritmice) la numărul de undă λ; ρ – densitatea ($g.cm^{-3}$); d – granulaţia probei (cm); M_X – masa molară ($mg.mol^{-1}$); [X] – concentraţia speciei X analizate; ε_X^{λ} – absorbtivitatea molară a speciei X la lungimea de undă λ.

Pentru determinările cantitative în IR, noi am aplicat metoda „liniei de referinţă" şi comparaţia cu standardele, astfel că nu a mai fost necesară determinarea adsorbtivităţii molare şi a grosimii probelor analizate. Procedeul experimental utilizat de noi este prezentat în *figura III.41*. Pentru determinarea clinoptilolitului şi heulanditului în coprezenţă prin spectroscopie de IR, noi am aplicat metodele 2 şi 3 descrise în *paragraful III.5-3.1*. Rezultatele obţinute prin ambele metode au fost comparate cu cele obţinute prin difracţie cu raze X.

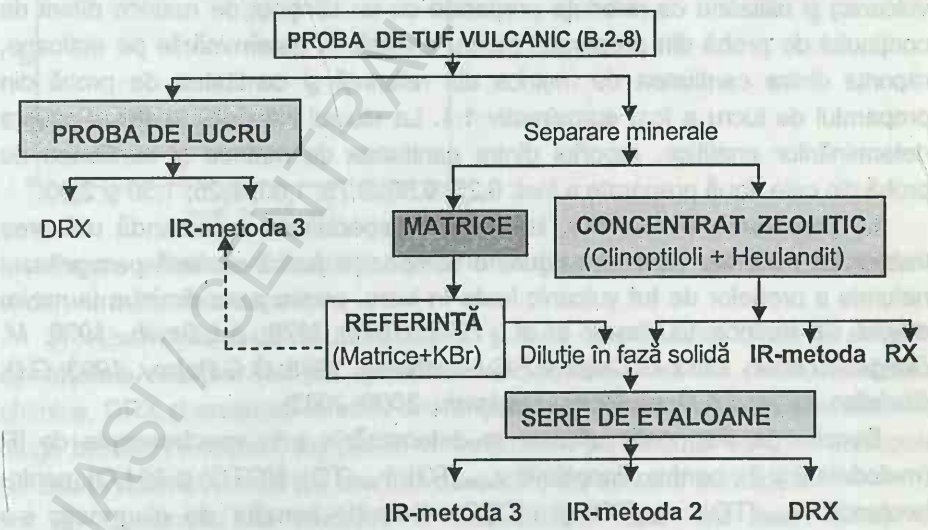


Figura III.41. Procedeul experimental utilizat la determinarea prin spectroscopie de IR a clinoptilolitului şi heulanditului coprezenţi în tufurile vulcanice zeolitice.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din proba de tuf vulcanic B.2-8 (*tabelele A.6-5 / 10, anexa 6*) s-au utilizat ca probe de lucru:

(1) tuful vulcanic brut: clinoptilolit 37,45 %; heulandit = 8,45 %; total zeoliţi = 46,30 %; [clinoptilolit]/[heulandit] = 4,48;

(2) concentratul zeolitic B.2-8/17, obţinut prin separare din proba de tuf vulcanic: clinoptilolit = 79,74 %; heulandit = 17,79 %; total zeoliţi = 97,53 %; [clinoptilolit] / [heulandit] = 4,4822.

Proba de tuf brută a fost analizată prin difracţie cu raze X (DRX) şi IR-metoda 3. Concentratul zeolitic a fost analizat prin DRX, IR-metoda 2 şi IR-metoda 3. O parte din proba B.2-8/17 a fost utilizată la prepararea unei serii de 9 etaloane (*tabelele A.6-5 / 10, anexa 6*) prin diluţie în faza solidă cu „matricea" rezultată la separarea zeoliţilor din proba iniţială de tuf vulcanic. Diluţia în fază solidă s-a făcut în mojar de agat sub alcool etilic (omogenizare cca 15 minute). Fiecare etalon preparat a fost analizat prin DRX, IR-metoda 2 şi IR-metoda 3 (*figura III.41*). În etaloane, concentraţia clinoptilolitului a fost cuprinsă între 8,86÷79,74 %, iar concentraţia heulanditului a fost cuprinsă între 1,97÷17,97 %. În toate etaloanele raportul [clinoptilolit] / [heulandit] ≅ 4,50.

Ca referinţe în determinările prin IR-metoda 3 s-au preparat amestecuri de „matrice" şi KBr în raporturi bine determinate (*tabelele A.6-5 / 10, anexa 6*). Determinările au fost efectuate pe acelaşi preparat cu proba de analizat (tuf vulcanic) şi utilizând ca referinţe preparate cu un conţinut de matrice diferit de conţinutul de probă din preparatul pentru analiză. În determinările pe etaloane, raportul dintre cantitatea de matrice din referinţă şi cantitatea de probă din preparatul de lucru a fost aproximativ 1:1. La studiul influenţei matricei asupra determinărilor analitice, raportul dintre cantitatea de matrice şi cantitatea de probă din cele două preparate a fost: 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50 şi 2,00.

La prepararea etaloanelor, literatura de specialitate recomandă utilizarea fracţiunilor minerale care să asigure o compoziţie fazică similară paragenezei naturale a probelor de tuf vulcanic luate în lucru, pentru a se diminua la minim efectul de matrice (*J.Hlavay et al., 1977; 1978; 1979; A.L.Smith, 1979; M. Bengeanu et al., 1983; G.Calas şi F.C.Howthorne, 1988; O.G.Petrov, 1993; G.D. Christian, 1994; J.A.Dean,1995; D.Bulgariu, 2000; 2003*).

Benzile de diagnostic utilizate la determinările prin spectroscopie de IR (metodele 2 şi 3): pentru clinoptilolit: ν_{asim}(TO); ν_{sim}(TO); δ(OTO) şi $\delta(H_2O)$; pentru heulandit: ν_{asim}(TO); ν_{sim}(TO) şi δ(OTO). Selecţia benzilor de diagnostic s-a realizat pe baza rezultatelor obţinute prin studiul în IR a probelor şi concentratelor monozeolitice (*paragrafele III.5-2;3*). Au fost aplicate următoarele criterii de selecţie:

(1) corelaţiile semiempirice dintre caracteristicile benzilor de absorbţie şi parametrii chimico-structurali (*paragrafele III.5-2;3*);

(2) sensibilitatea benzilor de absorbţie la tratamente chimice, termice sau modificări prin schimb ionic;

(3) atribuirea benzilor şi peak-urilor pe grupe chimico-structurale şi tipuri de vibraţii pe baza energiilor de vibraţie calculate din date experimentale (*tabelele A.6-5;6;7;8, anexa 6*) şi prin modelare teoretică.

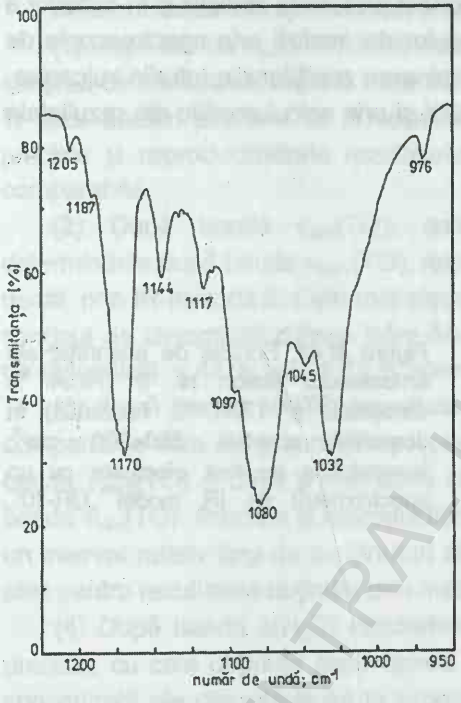


Figura III.42. Benzile de absorbţie ale amestecului etalon nr. 9 (79,94 % clinoptilolit şi 17,97 % heulandit) în domeniul spectral 950÷1250 cm^{-1}. Înregistrările au fost efectuate cu un spectrometru de IR model „UR-10". Analist: *D.Bulgariu*.

Pentru eliminarea benzilor interferente din spectrele de IR s-au avut în vedere următoarele aspecte:

(1) Absorbţiile datorate „impurităţilor" şi / sau distorsiunilor locale de simetrie din reţelele zeoliţilor (se pot aproxima suficient de exact din datele analizelor chimice, DRX şi analizele termice diferenţiale) pot genera: (a) peack-uri distincte lângă benzile principale, (b) peack-uri secundare pe conturul benzilor principale şi / sau (c) asimetrizarea (cu sau fără despicări) ale benzilor principale.

(2) Conţinutul de aluminiu al heulanditului este mai mare decât al clinoptilolitului; conform rezultatelor experimentale, în probele poliminerale, benzile heulanditului apar în spectre la numere de undă mai mici decât benzile de absorbţie omoloage ale clinoptilolitului. În cazul clinoptilolitului şi heulanditului,

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cele 4 benzi de diagnostic, selecţionate pentru analizele cantitative, sunt benzi de cuplare (cuplaje vibraţionale). În consecinţă, fiecare dintre perechile de benzi omoloage vor fi deplasate în afara domeniului spectral caracteristic fiecărui zeolit în parte. În spectrele obţinute pe amestecurile etalon apare o suprapunere parţială a perechilor de benzi omoloage sub forma unor rezonanţe Fermi, ceea ce determină amplificarea, micşorarea lărgimii şi despicarea puternică a fiecărei benzi în parte (*figurile III.42;43*).

Rezultatele experimentale obţinute au fost prelucrate statistic şi în baza lor a fost discutată relevanţa şi precizia metodelor de analiză prin spectroscopie de absorbţie în IR (metodele 2 şi 3) la determinarea zeoliţilor din tufurile vulcanice, comparativ cu rezultatele obţinute prin DRX şi prin calcul analitic din rezultatele analizelor chimice.

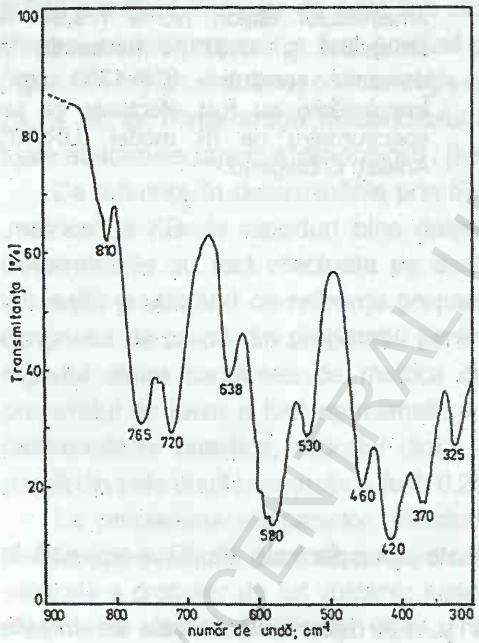


Figura III.43. Benzile de absorbţie ale amestecului etalon nr. 9 (79,94 % clinoptilolit şi 17,97 % heulandit) în domeniul spectral 300÷900 cm^{-1}. Înregistrările au fost efectuate cu un spectrometru de IR model „UR-10".

III.5-4.2. Rezultate experimentale. Discuţii

Din datele experimentale prezentate în *tabelele A.6-5;6;7;8;9;10 (anexa 6)* rezultă că la, determinarea zeoliţilor din tufurile vulcanice, rezultatele analitice cele mai sigure şi cu reproductibilitatea cea mai bună se obţin prin DRX pe concentrate zeolitice (*subcapitolul III.4*). Analiza cantitativă în IR prin metoda 2 (pe concentrate zeolitice) conduce la rezultate sensibil apropiate de cele obţinute prin DRX, însă reproductibilitatea şi acurateţea metodei sunt mai slabe. Analiza

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cantitativă în IR prin metoda 3, dacă ne referim la întregul set de date experimentale obţinute prin determinări pe toate benzile de diagnostic utilizate, conduce la rezultate comparabile cu cele obţinute prin DRX, atât ca precizie, cât şi ca reproductibilitate pentru ambii zeoliţi. Analizate individual, pentru fiecare zeolit determinat şi pentru fiecare bandă de diagnostic, rezultatele obţinute prin metoda 3 ca precizie sunt bune, însă acurateţea şi reproductibilitatea rezultatelor sunt mai slabe decât în cazul metodei DRX şi IR-metoda 2.

Determinarea clinoptilolitului (*tabelele A.6-5;6;7;8;9;10; anexa 6*):

(1) După banda ν_{asim}(TO) oferă cele mai bune rezultate pentru probele cu un conţinut de clinoptilolit cuprins între 30÷65 %. La conţinuturi de clinoptilolit < 20 % apar abateri pozitive, iar la concentraţii > 65 % apar abateri negative. Ca precizie şi reproductibilitate rezultatele obţinute prin cele două metode sunt comparabile.

(2) După banda ν_{sim}(TO), comparativ cu rezultatele obţinute prin determinările după banda ν_{asim}(TO), rezultate mai bune se obţin prin IR-metoda 3 decât prin IR-metoda 2. Cele mai sigure rezultate se obţin pentru probele cu un conţinut de clinoptilolit cuprins între 44÷62 %. Pentru probele având conţinuturi de clinoptilolit < 44 % sau > 62 % apar abateri negative.

(3) După banda δ(OTO) rezultatele obţinute prin cele două metode sunt comparabile între ele şi sensibil apropiate de cele obţinute prin determinări după banda ν_{asim}(TO) şi DRX şi mai bune decât cele obţinute prin determinări după banda ν_{sim}(TO). Precizia şi reproductibilitatea determinărilor sunt foarte bune pe un interval relativ larg de conţinuturi ale clinoptilolitului în probe (9÷80 %), mai ales pentru rezultatele obţinute prin metoda 3.

(4) După banda δ(H_2O) rezultatele sunt comparabile, în ceea ce priveşte precizia, cu cele obţinute după banda δ(OTO), însă pe un interval mai mic de concentraţii ale clinoptilolitului în probele de lucru: 26÷53 %; reproductibilitatea este foarte slabă.

Determinarea heulanditului (*tabelele A.6-5;6;7;8;9;10, anexa 6*):

(1) După banda ν_{asim}(TO) oferă cele mai bune rezultate pentru probele cu un conţinut de heulandit cuprins între 5÷10 %. În general, determinările sunt afectate de abateri pozitive pe întreg domeniul de concentraţii investigat (1,97÷17,97 %), iar reproductibilitatea este foarte slabă pentru ambele metode. Comparativ cu rezultatele obţinute prin DRX precizia este mult mai mică. Datele experimentale prezentate indică faptul că determinarea heulanditului în coprezenţa clinoptilolitului prin IR-metoda 3, după banda ν_{asim}(TO), conduce la rezultatele cele mai bune.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(2) După banda ν_{sim}(TO), comparativ cu rezultatele obţinute prin determinările după banda ν_{asim}(TO), rezultatele sunt mult mai slabe ca nivel de precizie, însă ca reproductibilitate sunt ceva mai bune; cele mai sigure rezultate se obţin pentru probele cu un conţinut de heulandit cuprins între cca 8÷14 %. Pentru probele având conţinuturi de clinoptilolit < 8 % sau > 14 % apar abateri negative. Ca relevanţă analitică, rezultatele obţinute prin cele două metode sunt comparabile.

(3) După banda δ(OTO), rezultatele obţinute prin metoda 3 sunt mai bune, comparabile cu cele obţinute după banda ν_{sim}(TO), însă mai slabe decât cele obţinute după banda ν_{asim}(TO) şi DRX; domeniul de concentraţii optim este cuprins între 10÷15 % heulandit în proba de lucru, iar rezultatele sunt afectate, în general, de abateri negative.

Comparând datele experimentale din *tabelele A.6-5/10* (anexa 6) rezultă că, cel puţin pentru cazurile studiate, la analiza cantitativă prin spectroscopie de IR pe probe ce conţin ambii zeoliţi, precizia de determinare a clinoptilolitului este mai bună decât precizia de determinare a heulanditului. Dintre cele două metode studiate, metoda 3 pare să conducă la rezultate satisfăcătoare din punct de vedere analitic. Observaţiile anterioare au însă caracter relativ, deoarece factorii care pot influenţa precizia şi reproductibilitatea determinărilor prin spectroscopie de IR sunt numeroşi şi dificil de controlat experimental.

Datele experimentale existente indică faptul că cele mai puternice influenţe asupra rezultatelor analitice (obţinute prin metoda 3) le pot manifesta următorii factori:

(1) modul de preparare a probei şi a referinţei;

(2) precizia cu care sunt stabilite benzile de diagnostic în spectrele probelor de lucru;

(3) raportul dintre cantitatea de matrice din referinţă şi cantitatea de probă din preparatul pentru analiză;

(4) raportul cantitativ dintre zeoliţii prezenţi în proba de lucru;

(5) natura şi concentraţia „impurităţilor" din probele de lucru.

Referitor la ultimii trei factori, atât datele experimentale, cât şi rezultatele obţinute prin modelare teoretică au indicat faptul că spectrele de IR ale amestecurilor etalon nu se obţin prin suprapunerea aditivă ale spectrelor individuale corespunzătoare clinoptilolitului şi heulanditului. În consecinţă, densitatea optică a amestecurilor de clinoptilolit şi heulandit, la valorile numerelor de undă corespunzătoare maximelor benzilor de absorbţie din spectrele fiecărui zeolit „pur", nu este egală cu suma densităţilor optice ale fiecărui component în parte:

$$[D_{am}]_{\lambda.1} = [D_{Heu}]_{\lambda.1} \cdot l \cdot [Heu.] + [D_{Clp.}]_{\lambda.1} \cdot l \cdot [Clp.] + k_1 \quad \text{(III.18)}$$

$$[D_{am}]_{\lambda.2} = [D_{Heu}]_{\lambda.2} \cdot l \cdot [Heu.] + [D_{Clp.}]_{\lambda.2} \cdot l \cdot [Clp.] + k_2 \quad \text{(III.19)}$$

în care: λ_1 – numărul de undă corespunzător maximului benzii de diagnostic a heulanditului; λ_2 – numărul de undă corespunzător maximului benzii de diagnostic a clinoptilolitului; $[D_{am}]_{\lambda1}$; $[D_{am}]_{\lambda2}$ – densităţile optice ale amestecurilor de heulandit şi clinoptilolit corespunzătoare numerelor de undă ale maximelor benzilor de diagnostic; $[D_{Heu}]_{\lambda1}$; $[D_{Heu}]_{\lambda2}$ – densităţile optice ale heulanditului la cele două numere de undă; $[D_{Clp}]_{\lambda1}$; $[D_{Clp}]_{\lambda2}$ – densităţile optice ale clinoptilolitului la cele două numere de undā; [Heu] – concentraţia heulanditului din probă; [Clp] – concentraţia clinoptilolitului din probă; l – grosimea preparatelor pe care s-au efectuat determinările; k_1 şi k_2 – constante.

Pentru valori ale rapoartelor [matrice] / [probă] = 0,75÷1,25 şi [clinoptilolit] / [heulandit] = 3÷5, constantele k_1 şi k_2 sunt egale între ele:

$$k_1 = k_2 \cong 1 \quad \text{(III.20)}$$

Pentru alte valori ale celor două rapoarte:

$$k_1 \neq k_2 > 1 \quad \text{(III.21)}$$

Pe de altă parte, la valori mici ale raportului [matrice] / [probă] (< 0,75), filtrarea semnalului este slabă, ceea ce determină dificultăţi mari în identificarea benzilor de diagnostic din spectrele probelor poliminerale. Reproductibilitatea spectrelor în acest caz este redusă, iar benzile care apar sunt largi şi puternic asimetrizate având limitele indefinite (*figurile III.42; 43*). Determinările cantitative efectuate după aceste benzi conduc aproape invariant la rezultate mai mari decât valorile reale (*tabelul A.6-5 / 10, anexa 6*). La valori mari ale raportului [matrice] / [probă] (> 1,25), în spectre, benzile de diagnostic apar atenuate, iar rezultatele determinărilor efectuate după aceste benzi sunt mai mici decât valorile reale.

Deşi susceptibile de diverse interpretări, rezultatele prezentate de noi concordă în bună măsură cu alte date existente în literatură. Atât corelaţiile acceptabile existente între rezultatele experimentale şi limitele de eroare la determinarea clinoptilolitului şi heulanditului în coprezenţă, cu excepţiile discutate anterior, cât şi fundamentarea teoretică a metodei 3 au făcut posibilă extinderea ariei sale de aplicabilitate cu rezultate satisfăcătoare şi la determinarea altor minerale din tufurile vulcanice: analcim, mordenit, cuarţ, silice amorfă, feldspaţi.

III.5-5. Consideraţii asupra metodei

Limita de detecţie a mineralelor din paragenezele zeolitice prin spectroscopie de absorbţie moleculară în infraroşu este dependentă în special

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

de intensitatea şi lărgimea benzilor de diagnostic ale acestora. Mineralele cu benzi de diagnostic puternice (cuarţ, caolinit, calcit etc.) au o limită de detecţie (prin metode directe - fără pretratamente sau preconcentrări) de cca 1÷2 %. Prin extensia scalei şi procesarea spectrelor, limita de detecţie poate ajunge la aproximativ 0,1%.

În cazul probelor poliminerale, aplicabilitatea spectroscopiei de IR la identificarea şi dozarea mineralelor este limitată şi conduce la rezultate nesigure din cel puţin două cauze:

(1) la mineralele ale căror structuri sunt afectate de substituţii izomorfe (feldspaţi, zeoliţi, clorite) porţiunile distinctive din spectrele de absorbţie suferă modificări semnificative, iar „amprentele" lor spectrale apar, de cele mai multe ori, incerte;

(2) distorsionarea benzilor de diagnostic datorită efectului Christiansen; controlul riguros al granulaţiei probelor sau analiza pe fracţiunile minerale separate din proba polimineralã iniţială diminuează influenţa acestui efect.

În acest context, trebuie subliniat şi faptul că pretratamentele efectuate în mod defectuos sau cu reactivi chimici necorespunzători reduc eficienţa metodei de analiză în IR la diagnosticarea şi caracterizarea fazelor minerale din amestecuri (*D.Bulgariu, 2000; 2002*).

Comparând datele din *tabelele A.6-5;6;7;8;9;10 (anexa 6)* cu cele existente în literatura de specialitate, se poate afirma că metodele propuse de noi (IR-metodele 2 şi 3) conduc la rezultate acceptabile din punct de vedere analitic, permiţând determinarea mineralelor, din tufurile vulcanice, în coprezenţă şi într-un interval relativ larg de concentraţii. Comparativ cu alte metode de determinare a zeoliţilor, procedeele experimentale şi metodele aplicate de noi asigură o limită de detecţie foarte bună, precizie satisfăcătoare, o flexibilitate mult mai mare (pot fi adaptate în vederea determinării şi a altor componenţi minerali din tufurile vulcanice), iar rezultatele obţinute pot fi corelate între ele relativ uşor şi sigur.

Cunoscând natura „impurităţilor" şi conţinuturile acestora din concentratele zeolitice sau cunoscând compoziţia mineralogică aproximativă a „matricei" (pentru determinările prin DRX şi IR), se pot efectua rapid şi foarte uşor corecţiile asupra rezultatelor analitice. Astfel, în cazul metodelor IR (mai ales în cazul utilizării metodei IR-3) pot apărea următoarele interferenţe:

(1) determinările după banda $\nu_{asim}(TO)$ sunt interferate de cuarţ;

(2) determinările după banda $\nu_{sim}(TO)$ sunt interferate de feldspaţi (în special feldspaţii plagioclazi);

(3) determinările după benzile $\delta(TO)$ şi $\delta(H_2O)$ sunt interferate de montmorillonit şi celadonit.

Efectuând determinările pe concentratele minerale separate din tufuri sau utilizând metoda IR-3, interferenţe menţionate se reduc semnificativ.

Observaţii:

Metodele IR, alături de DRX şi analizele chimice au fost utilizate la dozarea în coprezenţă a cuarţului şi silicei amorfe pe baza dubletului caracteristic de la ~780 şi ~805 cm^{-1} (*D.Bulgariu, 2002*). Un dublet cu maxime aproximativ egale indică prezenţa singulară a cuarţului. Un maxim la 795÷ 810 cm^{-1} indică prezenţa singulară a silicei amorfe, iar un dublet cu maxime inegale indică prezenţa simultană în probă a cuarţului şi silicei amorfe. Variaţia raportului [cuarţ] / [silice amorfă] modifică numai transmitanţele benzilor de diagnostic, poziţiile în spectru ale celor două benzi rămânând practic nemodificate. Determinarea cuarţului după banda de la ~780 cm^{-1} este interferată de caolinit, montmorillonit şi silicea amorfă. Prin aplicarea metodei IR-3 aceste interferenţe sunt mult diminuate.

Datele experimentale au indicat faptul că dependenţa dintre [cuarţ] / [silice amorfă] şi [D_{805}] / [D_{780}] este de tip hiperbolic, similară celei determinată de noi în cazul zeoliţilor (*paragraful III.5-2.3*); D_{805} şi D_{780} reprezintă densităţile optice ale celor două benzi. Această dependenţă poate fi valorificată analitic la corectarea rezultatelor obţinute prin metodele IR şi la determinarea silicei amorfe când se cunoaşte conţinutul de cuarţ. Rezultatele noastre sunt în bună măsură concordante cu cele existente în literatură.

Determinarea feldspaţilor din tufurile vulcanice prin metodele IR au condus de asemenea la rezultate acceptabile. Cele mai bune rezultate au fost obţinute prin determinările după benzile de la ~580 (Or-100) şi ~650 (Ab-100) cm^{-1} recomandate de o serie de studii existente în literatură. Comparativ cu alte studii, determinările efectuate de noi au avut la bază ipoteza neaditivităţii spectrelor de IR individuale ale Ab(100) şi Or(100), astfel că, pentru evaluarea raportului [Ab] / [Or], relaţiile de calcul au fost corectate pe baza unor ecuaţii similare relaţiilor III.18 şi III.19.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.6. ANALIZA TERMICĂ A TUFURILOR VULCANICE ŞI ZEOLIŢILOR NATURALI

III.6-1. Metodologia generală de lucru

Metodele termice de analiză, sub cele patru forme frecvent aplicate: analiza termogravimetrică (TG), analiza termică diferenţială (DTA), analiza termogravimetrică diferenţială (DTG) şi calorimetrie diferenţială cu compensarea puterii calorice (DSC), au un evantai de utilizări foarte larg la studiul compoziţiei, structurii şi dinamicii sistemelor minerale. Metodele termoanalitice pot furniza informaţii diverse despre structura şi dinamica sistemelor minerale, reacţiile solid / gaz într-un interval relativ larg de temperatură, evaluarea conţinutului de volatile şi apă din fazele solide, determinări calitative şi cantitative etc.

Principiile teoretice, tehnicile de lucru şi potenţialul aplicativ al metodelor termice de analiză la studiul sistemelor minerale sunt prezentate într-un număr foarte mare de monografii, lucrări de sinteză şi studii (*R.Koizumi, 1953; H.A. Skinner, 1962; W.J.Smother şi Y.Chiang, 1966; D.G.Kybett, 1968; N.A. Nedumov, 1970; D.N.Todor, 1972; W.W.Wendlandt, 1974; N.L.Burmistrova et al., 1981; K.H.Tan et al., 1977; 1986; N.Iorga, 1981; M.E.Brown, 1997; L.Stoch, 1997; N.Koga, 1997; E.Mendelovici, 1997; S.R.Crouch, 2000; D.Dallimore şi P. Phang, 2000*). Diferite probleme de ordin teoretic şi practic referitoare la analiza termică a tufurilor vulcanice şi zeoliţilor naturali au fost abordate de asemenea într-un număr relativ mare de studii (*I.A.Belytskii et al., 1972; J.Boles, 1972; K.S. Ahmedov et al., 1972; L.B.Sand şi F.A.Mumpton, 1976; M.Bengeanu et al., 1983; I.Roman et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; H.Gottardi şi E.Galli, 1985; M.Cruceanu et al., 1986; M.H.Annaghiev, 1986; M.De`Gennaro şi C. Collea, 1990; Th.Armbruster şi T.Köhler, 1991; J.Garcia et al., 1992; G.Valueva, 1995; J.W. Carey şi D.L.Bish, 1996; S.M.Campbelle et al., 1996; N.K.Moroz et al., 1998; G.Rodriguez-Fuentes et al., 1998).* În prezent, literatura de specialitate conţine un volum extrem de mare de date experimentale, de tehnici şi metode de lucru. În cele aproximativ 300 de lucrări citate de *H.A.Skinner* (1962) sunt descrise peste 200 de tehnici experimentale diferite. În anul 1997 numărul metodelor şi tehnicilor de lucru era apreciat la cca 650.

Datorită diversităţii chimico-structurale şi a complexităţii structurilor, există încă multe ambiguităţi în interpretarea rezultatelor analizelor termice ale zeoliţilor naturali. Din acest motiv, datele analizelor termice, mai ales cele referitoare la determinarea mineralelor din tufurile vulcanice, sunt invariabil completate cu rezultatele obţinute prin alte metode de analiză (difracţie cu raze X, spectrometrie în infraroşu, Ramann, RES, ^{27}Al-RMN sau ^{29}Si-RMN, analize

chimice etc.). Din punct de vedere practic, în cazul zeoliţilor naturali, determinările cantitative, analizele structurale şi, în special, interpretările cinetice bazate pe rezultatele analizelor termice sunt afectate de un anumit grad de incertitudine. În consecinţă, aprecierile analitice şi fizico-chimice se realizează în baza unor aproximaţii sau premise de lucru simplificatoare (*D.Bulgariu, 2002*).

Tabelul III.35. Analcim – rezultatele analizei termice (probele MZ-47 şi SZ-41).

Proba	Condiţii experimentale			Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă, %	
	$M_{probă}$, mg	ΔT, °C	w_T, °C/min	DTA	DTG	TG	Σ(TG)
1[a]	50	20-1000	66	440	-	-	7,82(-)
2[b]	402	20-950	9,5	400	410	8,33(-)	8,33(-)
MZ-47	398,74	20-900	9,00	415(+)	425	8,24(-)	8,24(-)
				750(+)	-		
SZ-41	405,18	20-900	9,00	400(+)	410	8,35(-)	8,35(-)
				735(+)	-		

$M_{probă}$ [mg] – masa probei luată în lucru. ΔT°C – intervalul termic de lucru. w_T [°C/min.] – viteza de încălzire a probei. Temperatura maximă a efectului termic [°C] măsurată pe curbele DTA (cu „+" au fost indicate efectele endoterme, iar cu „-" au fost indicate efectele exoterme) şi DTG. Variaţia de masă a probei în timpul încălzirii [%, grav.] măsurată pe curba TG (pentru fiecare treaptă) şi variaţia totală de masă Σ(TG). Notaţii: (-) scădere de masă şi (+) creştere de masă. *Probele*: 1[a] Şarapani, Gruzia (*E.V.Rojkova et al., 1962* – după *I.Belytskii et al., 1972*); 2[b] Tunguska, Rusia (*I.Belytskii et al., 1972*); MZ-47 şi SZ-47 – *anexa 1; tabelele III.16:17; figura III.44;45.* Analist: *D.Bulgariu.*

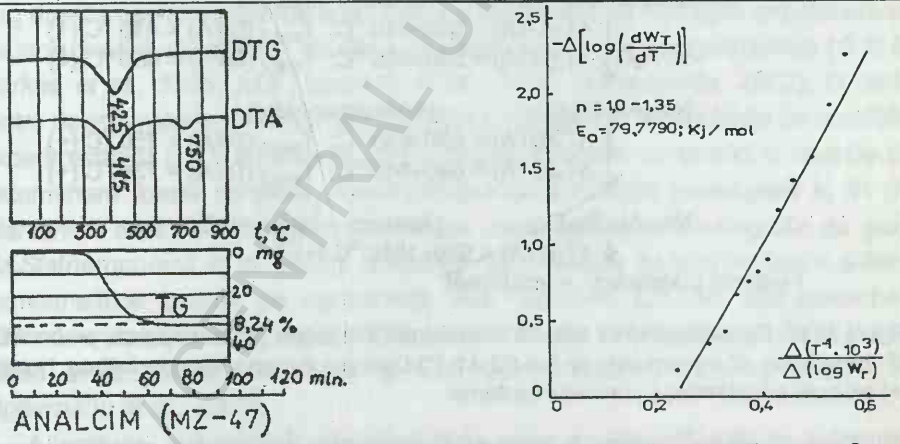
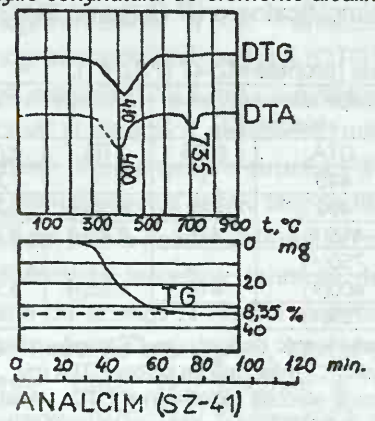


Figura III.44. Analiza termică a analcimului – derivatograma şi diagrama Freeman-Carroll (aparatura şi condiţii de lucru – *tabelul III.35*).

DISCUŢII. *Derivatogramele analcimului indică două efecte endoterme şi un efect exoterm. Efectul endoterm cu maximul la 415°C (proba MZ-47) şi 400 °C (proba SZ-41) corespund procesului de deshidratare. Analcimul deshidratat este stabil până la 735÷750°C (evidenţiat prin DRX şi IR; D.S.Combs, 1955; I.A.Belytskii et al., 1972; G.Cruciani şi A.F.Gualtieri, 1999). Parametrii cinetici corespunzători acestei etape de deshidratare (tabelele A.7-1;3, anexa 7) confirmă mecanismul de descompunere propus în figura*

III.46: ordinul de reacţie: n=1,00÷1,35 (pentru ambele probe) şi energia de activare a procesului de deshidratare: E_a = 7,9799 (proba MZ-47) şi 9,4263 (proba SZ-41) kcal / mol. Datele din literatură (anexa 7) indică pentru deshidratarea analcimului un interval termic cuprins între 200÷400 °C, variaţii care pot fi corelate cu variaţiile raportului Si/Al şi variaţiile conţinutului de elemente alcaline şi alcalino-pământoase.



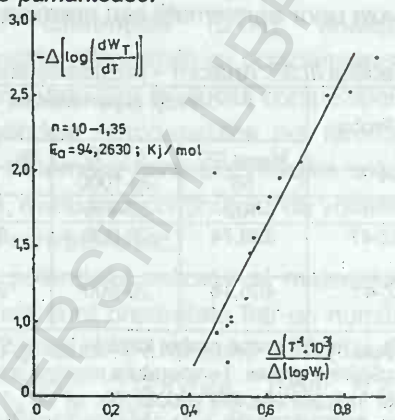


Figura III.45. Analiza termica a analcimului – derivatograma şi diagrama Freeman-Carroll (aparatura şi condiţii de lucru – *tabelul III.35*).

$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16\ H_2O$ (Analcim hidratat)

ΔT_1(DTA) = 305÷510 °C; $T_{max.1}$ (DTA) = 415 °C (+)

-16 H_2O | ΔT_2(DTA) = 290÷485 °C; $T_{max.2}$ (DTA) = 400 °C (+)

$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96}$ (Analcim anhidru)

ΔT_1(DTA) = 690÷855 °C; $T_{max.1}$ (DTA) = 750 °C (+)

ΔT_2(DTA) = 690÷840 °C; $T_{max.2}$ (DTA) = 735 °C (+)

$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96}$ (Analcim – fază amorfă)

ΔT(DTA) = 920÷1010 °C (+)(*)

Feldspat plagioclaz + cristobalit

Figura III.46. Descompunerea termică a analcimului. Indicele „1" corespunde probei MZ-47, iar indicele „2" corespunde probei SZ-41; (*) Date din literatura de specialitate. Notaţii: (+) procese endoterme; (-) procese exoteme.

Conform datelor existente în literatura de specialitate, temperatura corespunzătoare maximului peak-lui de deshidratare creşte concomitent cu creşterea raportului Si/Al şi scăderea conţinutului de elemente alcaline (I.A.Belytskii et al., 1972; G.Gottardi şi E.Galli, 1985; F.Pechar, 1989; C.Giampaolo şi G.Lombardi, 1994; D.Bulgariu, 2000; D.Bulgariu şi L.Bulgariu, 2002). Comparativ cu ceilalţi zeoliţi din grupă (wairakit, polucit – clasificarea după criterii structurale, J.V.Smith, 1963), analcimul deshidratat prezintă o stabilitate mai mare, iar procesul de deshidratare nu induce modificări structurale semnificative, ci doar o compactare slabă a reţelei. De asemenea, deshidratarea nu induce amorfizarea structurii zeolitului. Din acest punct de vedere, comportarea termică a analcimului este

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

asemănătoare natrolitului şi, în general, feldspatoizilor (I.A.Belytskii şi G.A.Golubova, 1972; A.Alberti, 1991; Line et al., 1995; M.Kato şi T.Hattori, 1998; X.Cheng et al., 2000).

În cazul probelor de analcim cu un conţinut de calciu > 5,5 % şi cu o valoare a raportului Si/Al < 2,2 pe curba DTA a derivatogramelor obţinute la o viteză de încălzire de 5 °C/min, mai apare un efect endoterm în jurul valorii 440°C (D.Bulgariu, 2000; 2002). În acest caz, efectul endoterm de la 750°C apare la 675°C. Observaţia noastră este concordantă cu rezultatele altor studii (I.A.Belytskii şi G.A.Golubova, 1972; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; C.Giampaolo şi G.Lombardi, 1994), însă semnificaţia acestui efect termic este mai greu de atribuit.

Efectul termic cu maximul la 750°C (proba MZ-47) şi 735°C (proba SZ-41) corespunde amorfizării analcimului şi topirii parţiale a fazei amorfe. Conform datelor din literatură, cristalizarea noilor faze minerale din topitura analcimului se realizează în intervalul 920-1010°C, produsele cristalizării fiind reprezentate prin feldspat plagioclaz şi cristobalit (J.G.Liou, 1971; I.A.Belytskii et al., 1972; A.Alberti, 1991; Line et al., 1995).

Tehnicile termoanalitice curente (TG, DTG, DTA) sunt puternic influenţate de condiţiile experimentale (masa probei luată în lucru, viteza de încălzire, granulaţia probei, atmosfera cuptorului, presiunea fazei gazoase deasupra fazei solide în cuptor etc.), ceea ce face dificilă corelarea şi compararea rezultatelor comunicate de diferiţi cercetători. În câteva studii comprehensive asupra proceselor de descompunere termică a solidelor cristaline sunt prezentate pe larg diferite aspecte referitoare la controlul manifestat de condiţiile experimentale asupra cineticii reacţiilor şi rezultatelor determinărilor termogravimetrice (*G.M.B. Parkes et al., 1999; M.E.Lipschutz et al., 1999; S.Vyazovkin, 2002*). O parte dintre dezavantajele tehnicilor termoanalitice (în special dependenţa de condiţiile experimentale) pot fi ameliorate prin cuplarea acestora cu tehnici şi metode de determinare foarte sensibile: spectroscopia de absorbţie moleculară în IR (*K. Marsanich et al., 2002*), spectrometrie de masă sau / şi cromatografie de gaze (*M.Statheropoulos et al., 2002*), utilizarea unor metode de interpretare a datelor termoanalitice bazate pe aproximaţii mai riguroase („model free-aproache", „isoconversional method", „mode-fitting method" etc. (*I.A.Beta et al. 2001; J.J.M. Órfão et al., 2002; J.S.Sewry şi M.E.Brown, 2002; J.G.Dunn, 2002; J.R. Opfermann et al., 2002).*

Literatura geochimică din România este relativ săracă în informaţii referitoare la aplicaţii ale metodelor termice de analiză la studiul sistemelor minerale. În câteva lucrări de sinteză şi monografii, referitoare la metodele instrumentale de analiză, sunt prezentate sumar câteva exemple şi aplicaţii ale metodelor termice de analiză la studiul compuşilor minerali. Cele mai multe dintre aceste lucrări se limitează doar la discuţii de principiu cu caracter general. Absenţa unor lucrări de sinteză consistente este în bună măsură resimţită la nivelul studiilor efectuate asupra mineralelor şi rocilor în România.

Tabelul III.36. Natrolit – rezultatele analizei termice.

Proba	Condiţii experimentale			Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă, %	
	$M_{probă}$, mg	ΔT, °C	W_T, °C/min	DTA	DTG	TG	Σ(TG)
1[a]	-	20-1200	-	440 550 930 1135	- - - -	-	9,35(-)
2[b]	347,3	20-1150	10	400 540 785 870 990 1050	400 - - - - -	9,35(-)	9,35(-)
MZ-6	346,73	20-1100	10	390 (+) 535 (+) 780 (+) 880 (+) 995 (+) 1060 (-)	400 - - - - -	9,58(-)	9,58(-)

Notaţii – tabelul III.35. Probele: 1[a] Hibinî, Rusia (*Fedoseev şi Korîtkova, 1963* – după *I.Belytskii et al., 1972*); 2[b] Uşcela Gakmana, Hibinî, Rusia (*I.Belytskii et al., 1972*); MZ-6: anexa 1; tabelul III.16;17; figura III.47. Analist: *L.Dragomir.*

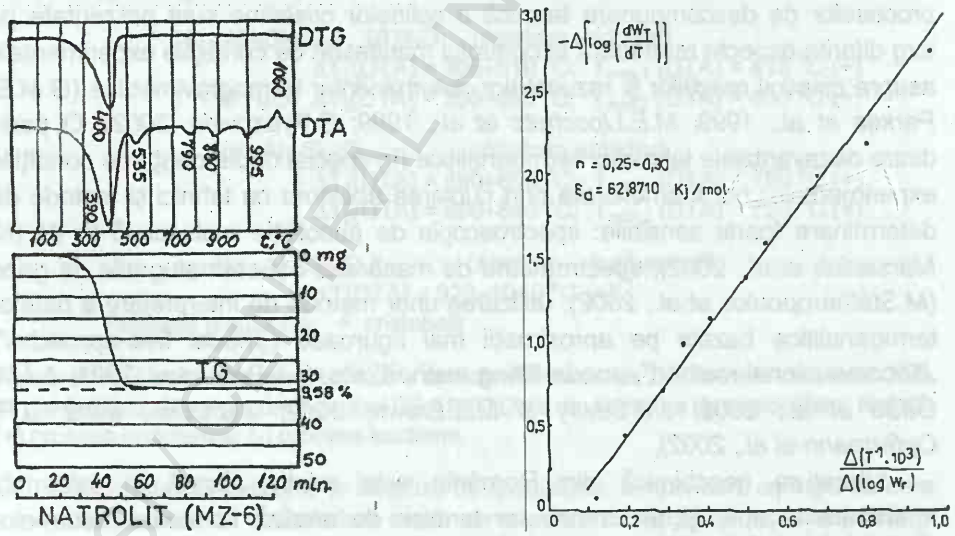


Figura III.47. Analiza termică a natrolitului: (a) derivatograma; (b) diagrama Freeman–Carroll (aparatura şi condiţii de lucru – tabelul *III.35).*

DISCUŢII. *Derivatograma natrolitului indică cinci efecte endoterme şi un efect exoterm. Deshidratarea natrolitului decurge într-o singură etapă, ambele molecule de apă eliminându-se simultan – figura III.48. Datele analizelor termice indică faptul că*

probabilitatea de existenţă a monohidratului natrolitului este foarte mică (I.A.Belytskii et al., 1972; A.Alberti şi G.Vezzalini, 1981; A.Alberti, 1991; W.Joswing şi W.H.Bauer, 1992; A.Alberti et al., 1995; W.H.Bauer şi W.Joswing, 1996). Acest fapt este susţinut şi de valorile relativ mici ale parametrilor cinetici corespunzători procesului de deshidratare a natrolitului (tabelele A.7-1;2, anexa 7): ordinul de reacţie n = 0,25÷0,30 (cel mai probabil un proces de difuzie) şi energia de activare a procesului E_a = 6,2871 kcal / mol. Existenţa fazelor zeolitice complet deshidratate este o problemă controversată în literatura de specialitate. Majoritatea cercetătorilor consideră că structurile zeolitice total deshidratate se pot obţine cu probabilitatea cea mai mare de la zeoliţii cu cationi divalenţi. Studiile complexe efectuate asupra structurilor zeolitice prin analize termice, spectrometrie de RMN, difracţie cu raze X sau schimb izotopic au confirmat parţial această ipoteză. Datele experimentale au indicat faptul că prin deshidratare are loc în general o contracţie a celulei elementare şi o migrare a cationilor de schimb între poziţiile structurale ale reţelelor zeolitice. Cationii divalenţi din structurile zeolitice manifestă tendinţa de a adopta coordinarea 6 (sau mai mare) concomitent cu procesul de deshidratare, ceea ce în opinia specialiştilor conduce la o stabilizare relativă a structurilor zeolitice (H.R.Karlsson şi R.N. Clayton, 1990; J.Garcia et al., 1992; X.H.Feng şi S.M.Savin, 1993; W.H.Bauer şi W. Joswing, 1996; G.Cruciani et al., 1997; Z.Xu şi J.F.Stebbins, 1998; G.Cruciani şi A.F. Gualtieri, 1999; D.Freude et al., 2001; E. Passaglia et al., 2002; A.Sani et al., 2002).

$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2\,H_2O$ (Natrolit hidratat)

ΔT (DTA) = 195÷500 °C

T_{max} (DTA) = 390 °C (+)

$-2\,H_2O$

$Na_2Al_2Si_3O_{10}$ (Natrolit anhidru)

ΔT (DTA) = 515÷605 °C

T_{max} (DTA) = 535 °C (+)

$Na_2Al_2Si_3O_{10}$ (Metanatrolit)

$T_{max.1}$ (DTA) = 790 °C (+)

$T_{max.2}$ (DTA) = 880 °C (+)

$T_{max.3}$ (DTA) = 995 °C (+)

$Na_2Al_2Si_3O_{10}$ (Metanatrolit – fază amorfă)

ΔT (DTA) = 920÷1165 °C

T_{max} (DTA) = 1060 °C (-)

$NaAlSiO_4$ + SiO_2

(nefelin) (cristobalit)

Figura III.48. Descompunerea termică a natrolitului. Indicii „1; 2; 3" din schemă se referă la maximele de pe curba DTA corespunzătoare procesului de amorfizare.

Efectul termic de la 535°C, fără variaţie de masă, corespunde probabil tranziţiei la metanatrolit, iar efectele endoterme slabe cu maximele la 790 şi 890°C corespund celor două stadii de amorfizare a structurii metanatrolitului (aceste stadii au fost confirmate prin DRX, spectrometrie Raman, RMN şi IR, calorimetrie adiabatică – I.A.Belytskii et al., 1972; K.F.Hess, 1983; M.G.Mikheeva et al., 1986; G.P.Valueva, 1991; H.T.Evans Jr. et al., 2000; S.V.Goryainov şi M.B.Smirnov, 2001; I.E.Paukov et al., 2002). Efectul endoterm cu maximul la 995°C corespunde amorfizării totale a metanatrolitului, iar efectul exoterm de la 1060°C corespunde cristalizării nefelinului şi cristobalitului din topitură (I.A.Belytskii et

al., 1972) – figura III.48. Rezultatele experimentale existente indică o anumită variabilitate a intervalelor de temperatură, maximelor efectelor termice şi mecanismele de transformare termică a natrolitului în funcţie de compoziţia sa chimică (D.Bulgariu, 2002).

Tabelul III.37. Mesolit – rezultatele analizei termice.

Proba	Condiţii experimentale			Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă, %	
	$M_{probă}$, mg	ΔT, °C	w_T, °C/min	DTA	DTG	TG	Σ(TG)
1[(a)]	251,8	20-1150	8,4	280 310 420 505 950 1005	270 290 310 410 500 - -	 6,65(-) 3,17(-) 2,48(-)	12,30(-)
1[(b)]	274,8	20-780	6,5	280 310 423 500	275 288 305 310 420 498 -	 6,36(-) 3,27(-) 3,02(-) - - -	12,65(-)
MZ-35	250,85	20-1100	8,5	290 (+) 310 (+) 430 (+) 515 (+) 950 (+) 1010 (-)	285 295 310 425 505 - -	 6,87(-) 3,25(-) 2,59(-) - - -	12,71(-)

Notaţii – tabelul III.35. Probele: 1[(a)] Kuzmive Kamen, Kadar, Krîm, Rusia (*I.A. Belytskii et al., 1972*); 1[(b)] Karadar, Krim (*I.A. Belytskii et al., 1972*); MZ-35: *tabelul III.16;17; anexa 1; figura III.49*. Analist: *L.Dragomir*.

Fondul principal al discuţiilor noastre din acest subcapitol îl vor constitui câteva aspecte analitice, care au stat la baza determinării mineralelor din tufurile vulcanice zeolitice pe baza analizelor termice. Alături de acestea, au mai fost abordate şi o serie de probleme complementare: (**1**) interpretarea mecanismelor de descompunere termică a zeoliţilor naturali, (**2**) recalcularea formulelor cristalochimice pentru zeoliţii studiaţi, pe baza rezultatelor furnizate de analizele termice (determinarea conţinutului de apă şi a raportului $[Al^{IV}] / [Al^{VI}]$), (**3**) o serie de aspecte de ordin chimico-structural etc. Studiul tufurilor vulcanice şi zeoliţilor naturali prin metode termice a fost realizat de noi după o strategie experimentală similară cu cea utilizată la studiile prin spectroscopie de IR (*figura III.24)*.

Pregătirea probelor pentru analiză: a fost efectuată în acelaşi mod ca la analiza spectrală în infraroşu. Pentru studiile experimentale au fost utilizate probe de tuf vulcanic brut şi concentrate zeolitice, cărora li s-au aplicat, după caz, diferite tratamente preliminare (*paragraful III.5-1*).

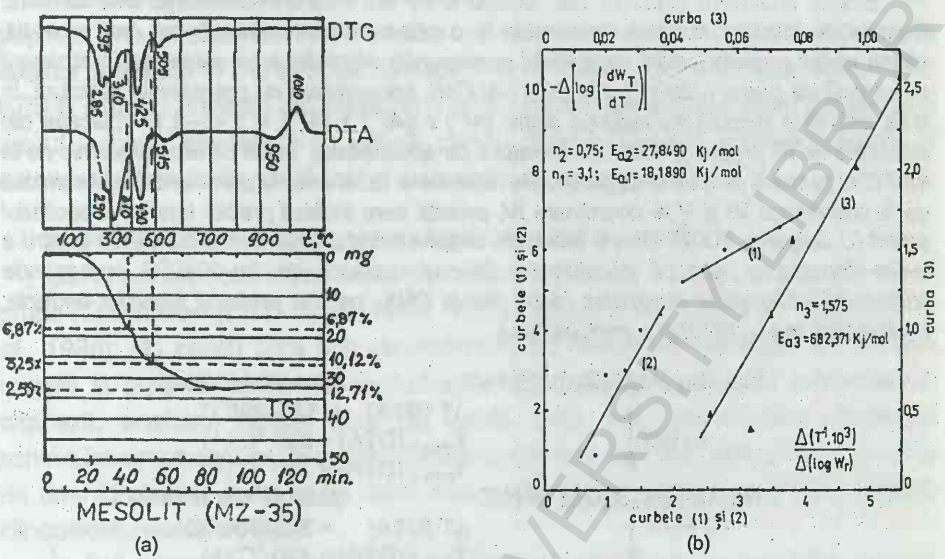


Figura III.49. Analiza termică a mesolitului: (a) derivatograma; (b) diagrama Freeman–Carroll (aparatura şi condiţii de lucru – *tabelul III.35*).

DISCUŢII. *Derivatograma mesolitului indică cinci efecte endoterme şi unul exoterm. Efectele endoterme cu maximele la 290°C şi 310°C corespund deshidratării parţiale a mesolitului; calculele efectuate pe baza datelor de pe curba TG indică, pentru această etapă, eliminarea a 6 molecule de apă – figura III.50. Mesolitul tetrahidrat format a fost pus în evidenţă prin DRX şi IR (I.A.Belytskii et al., 1972; K.Stöhl şi J.C.Hanson, 1994; P. Gillet et al., 1996; D.Freude et al., 2001). Parametrii cinetici corespunzători acestei etape de deshidratare (tabelele A.7-1;2, anexa 7) confirmă parţial acest mecanism: n = 0,75 (cel mai probabil un proces de difuzie) şi E_a = 2,7849 kcal / mol. Efectele termice cu maximele la 430°C şi 515°C corespund deshidratării totale a mesolitului. Atât datele furnizate de analizele prin DRX, IR, RMN şi RES, obţinute pe probe de mesolit tratate termic până la temperatura de 500°C, cât şi rezultatele studiilor cinetice (I.A.Belytskii et al., 1972; G.K. Johnson et al., 1983; A.Alberti, 1991) indică faptul că odată cu creşterea temperaturii în structura mesolitului au loc atât modificări structurale la nivelul carcasei aluminosilicatice, cât şi modificări în modul de distribuţie a moleculelor de apă în interiorul reţelei. Cel mai probabil, eliminarea ultimelor 4 molecule de apă din mesolit se realizează în două etape succesive şi, în ipoteza că procesul poate fi descris printr-o ecuaţie stoichiometrică, în fiecare etapă se elimină câte două molecule de apă. Trebuie subliniat faptul că atât parametrii cinetici determinaţi pentru cele două procese corespunzătoare acestei etape de deshidratare (n_1 = 3,1 şi n_2 = 1,575, respectiv: $E_{a.1}$= 1,8189 şi $E_{a.2}$= 6,83 kcal / mol), cât şi datele termodinamice existente în literatură (J.W.Carey şi D.L.Bish, 1996) nu sunt consistente cu această ipoteză. Efectul termic cu maximul la 515°C este corelat cu două procese care se desfăşoară simultan: eliminarea ultimelor două molecule de apă şi amorfizarea structurii mesolitului. Spectrele DRX şi IR pe probe de mesolit tratate termic până la 500°C confirmă parţial acest mecanism (I.A.Belytskii et al., 1972).*

Efectul endoterm exprimat slab la 950°C nu are încă o semnificaţie bine stabilită. Rezultatele studiilor noastre au condus la o observaţie interesantă: cel mai probabil, ultima etapă a deshidratării mesolitului corespunde eliminării apei existente în structură sub formă de grupe hidroxil (≡Si-OH şi =Al-OH), concomitent cu colapsarea structurii. În faza amorfă a mesolitului raportul dintre $[Al^{IV}] / ([Al^{VI}] + [Al^{V}])$ = 1,43÷3,17 (calculat din spectrele de IR proprii şi RMN din literatura de specialitate), astfel că efectul termic de la 950°C ar putea fi atribuit unui proces de relaxare a fazei amorfe prin tranziţia aluminiului de la coordinare VI şi V la coordinare IV, proces care iniţiază practic topirea mesolitului amorf (D.Bulgariu, 2002). Datele existente despre acest proces sunt insuficiente pentru a putea formula o ipoteză consistentă. Efectul exoterm de la 1010°C corespunde cristalizării feldspatului plagioclaz (după datele DRX, cel mai probabil labrador-andezin; I.A.Belytskii et al., 1972) şi a cristobalitului.

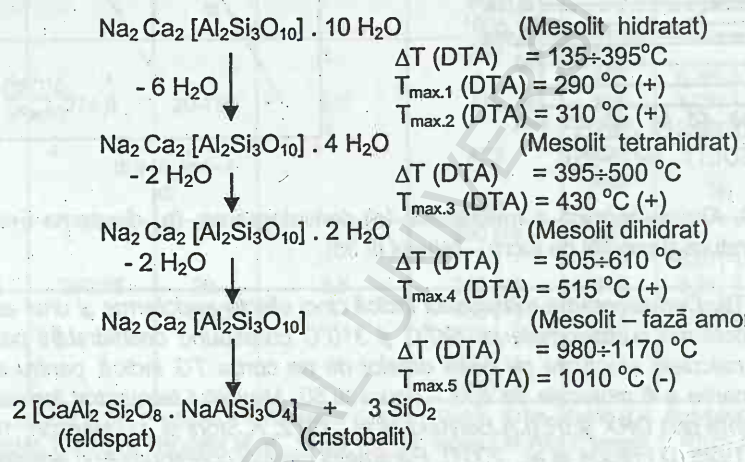


Figura III.50. Descompunerea termică a mesolitului. Indicii „1-5" din schemă se referă la maximele de pe curba DTA corespunzătoare fiecărei etape de descompunere.

Aparatura. Analizele termice au fost efectuate cu un derivatograf M.O.M. Budapest model „Paulik-Paulik-Erdey-2", în intervalul termic 25÷1100°C, cu o viteză de încălzire de 8÷15 °C/min, în condiţii statice şi atmosferă normală. În lucru au fost luate probe cu mase apropiate. Condiţii de lucru: DTA: 1/20; DTG: 1/10; TG: 300÷500 mg; material de referinţă: α-Al_2O_3; creuzet ceramic. Determinările efectuate în alte condiţii vor fi specificate la prezentarea şi interpretarea rezultatelor experimentale. Mineralele zeolitice utilizate ca etaloane la analizele termice şi formulele cristalochimice ale acestora au fost prezentate în *tabelele III.16; 17*. Preliminar înregistrării derivatogramelor, toate probele de lucru au fost analizate chimic, prin difracţie cu raze X şi spectroscopie de IR.

Tratamente preliminare: au fost efectuate pe aceleaşi probe şi prin aceleaşi procedee prezentate la analiza spectrală în infraroşu (*paragraful III.5-1*).

Interpretarea rezultatelor. Pentru o interpretare riguroasă a rezultatelor obţinute prin analize termice, acestea au fost completate cu datele obţinute la analiza spectrală în IR, difracţie cu raze X şi cu datele analizelor spectrale RMN, RES şi Raman preluate din literatură. Pentru identificarea mineralelor din probele de tuf vulcanic studiate s-au utilizat pentru comparaţie atât derivatogramele şi datele existente în literatură, cât şi cele obţinute pe probe etalon.

III.6-2. Studiul zeoliţilor naturali prin analiză termică

Bazat pe aspectul curbelor de deshidratare, zeoliţii au fost clasificaţi în două grupe (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; H.Gottardi şi E.Galli, 1985; M. Cruceanu et al., 1986*): (1) zeoliţi care prin deshidratare nu manifestă modificări structurale majore şi prezintă curbe de deshidratare continue în funcţie de temperatură: chabazit; analcim; natrolit etc.; (2) zeoliţi care prin deshidratare manifestă schimbări structurale severe, prezentând trepte sau alte discontinuităţi în curbele de deshidratare – este cazul celor mai mulţi zeoliţi naturali: scolecit, mesolit, clinoptilolit, heulandit etc.

În linii generale, aspectul tipic al analizelor termice ale zeoliţilor naturali indică, pentru cele mai multe cazuri, trei efecte termice importante:

(1) Un efect endoterm cu maximul în jurul valorii 200°C, corelat cu pierderea apei (sau / şi a altor componente volatile) din compoziţia zeoliţilor. Deshidratarea poate avea loc în una sau mai multe etape (cazul cel mai frecvent) marcate prin apariţia pe curbele TG a unor trepte şi pe curbele DTA a unor peak-uri suplimentare.

(2) Un efect exoterm, al cărui maxim variază de la un tip de zeolit la altul, fiind corelat cu procesul de „prăbuşire" (colapsare) a edificiului cristalin al zeolitului (proces de amorfizare).

(3) Un efect exoterm, cu maximul variind între 850÷1150°C, corelat cu procesul de cristalizare a noilor faze minerale din topitură.

La descompunerea termică a zeoliţilor naturali, aşa cum rezultă din datele experimentale existente, pot avea loc următoarele procese: (1) deshidratarea; (2) amorfizarea structurii zeolitului; (3) topirea aluminosilicatului anhidru şi (4) cristalizarea noilor faze minerale din topitură. În funcţie de tipul structural şi de compoziţia chimică, fiecare zeolit va manifesta un comportament termic caracteristic, reliefat prin alura curbelor termice şi intervalele de temperatură corespunzătoare desfăşurării proceselor. Specificitatea comportamentului termic al zeoliţilor naturali se reflectă de asemenea în termodinamica şi cinetica proceselor „elementare" de descompunere termică (*J.Boles, 1972; D.W.Breck, 1974; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; G.W.Ciciszwili et al., 1990*). Procesele

fizico-chimice elementare care au loc la „descompunerea" termică a unui zeolit nu apar totdeauna marcate distinct pe curbele termice. La cei mai mulţi zeoliţi procesul de deshidratare „induce" procesul de amorfizare, astfel că pentru caracterizarea fiecărui proces în parte este necesară o interpretare riguroasă a curbelor termice şi a datelor cinetice.

Tabelul III.38. Chabazit – rezultatele analizei termice.

Proba	Condiţii experimentale			Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă, %	
	$M_{probă}$, mg	ΔT, °C	w_T, °C/min	DTA	DTG	TG	Σ(TG)
1[(a)]	358	20-1060	8	220 380 820 990 1040	210 380 - - -	13,40(-) 6,42(-) - - -	19,82(-)
2[(b)]	324,8	20-700	9	212 360	210 345	15,40(-) 5,80(-)	21,20(-)
2[(c)]	451	20-900	18	230 760	220 345	15,70(-) 5,76(-)	21,46(-)
MZ-51	357,71	20-1100	8	230 (+) 385 (+) 840 (-) 995 (-) 1045 (-)	280 380	12,31(-) 6,04(-)	18,35(-)

Notaţii – tabelul III.35. Probele: 1[(a)]Fossa Valley, Tirol, Austria; 2[(b)]Islanda; 2[(c)]Kazakov, Cehoslovacia (*I.Belytskii et al., 1972*); MZ-51: *anexa 1*; *tabelul III.16;17; figura III.51.* Analsit: *L.Dragomir.*

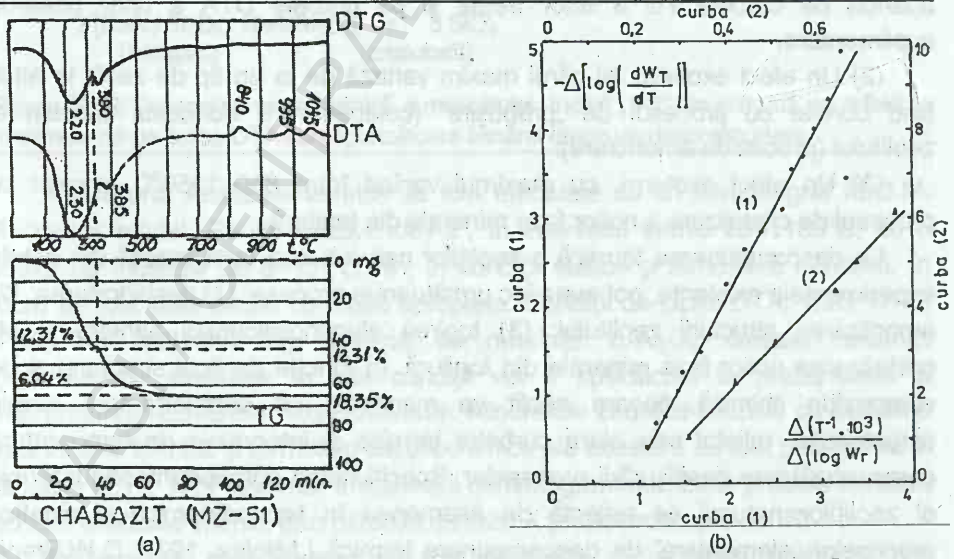


Figura III.51. Analiza termică a chabazitului: (a) derivatograma; (b) diagrama Freeman–Carroll (aparatura şi condiţii de lucru – *tabelul III.34*).

Tabelul III.39. Laumontit – rezultatele analizei termice.

Proba	Condiţii experimentale			Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă, %	
	$M_{probă}$, mg	ΔT, °C	w_T, °C/min	DTA	DTG	TG	Σ(TG)
1[(a)]	306	20-900	18	130 167 424	120 159 420	2,12(-) 4,15(-) 7,03(-)	13,30(-)
2[(b)]	278	20-900	18	142 268 425	115 265 420	250(-) 3,88(-) 6,53(-)	12,91(-)
2[(c)]	301	20-900	18	140 263 455	110 260 450	2,06(-) 4,05(-) 6,51(-)	12,96(-)
MZ-28	340,21	20-1100	9	140 (+) 265 (+) 453 (+) 980 (+) 1065 (-)	122 260 445 -	2,44(-) 4,75(-) 6,73(-)	13,92(-)

Notaţii – tabelul III.35. Probele: 1[(a)]Okrestnosti Petropaevloskovo zavoda, Ural, Rusia; 2[(b)]St. Poleamîi grup, Karelia, Rusia; 2[(c)]Suedia (*I.Belytskii et al., 1972*); MZ-28: *anexa 1*; *tabelele III.16;17; figura III.52*. Analist: *L.Dragomir*.

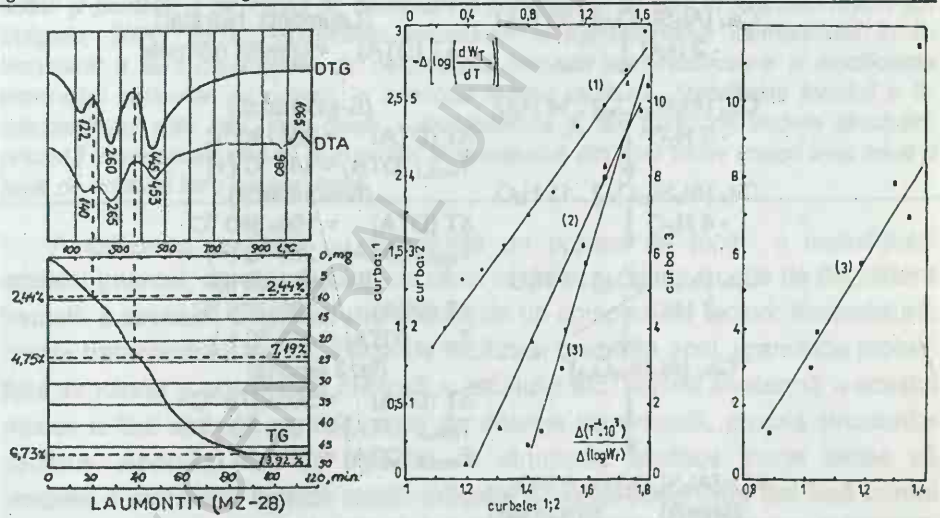


Figura III.52. Analiza termică a laumontitului - derivatograma şi diagrama Freeman–Carroll (aparatura şi condiţii de lucru – *tabelul III.35*).

DISCUŢII. *Derivatograma laumontitului pune în evidenţă patru efecte endoterme şi un efect exoterm. Transformările termice ale laumontitului sunt mai dificil de interpretat. Studiile prin DRX, IR, RMN şi RES referitoare la tranziţia laumontit ⇆ ß-leonhardit, efectuate pe probe de laumontit tratate termic la temperaturile corespunzătoare maximelor de pe curba DTA, au permis elucidarea mecanismelor de transformare termică a acestui zeolit (F.Pipping, 1966; I.A.Belytskii et al., 1972; K.Stöhl et al., 1996; I. Kiseleva et al., 1996). Datele experimentale indică existenţa unor transformări reversibile*

între laumontit şi ß-leonhardit. În condiţii normale, 20°C şi umiditate de 50 %, transformarea laumontitului (cu granulaţia < 2 μ) are loc în 1-1,5 ore. Procesul este acompaniat de o scădere a indicilor de refracţie şi o comprimare a celulei elementare. La hidratarea totală a ß-leonharditului (cu granulaţia < 2 μ), în condiţii statice, acesta trece integral în laumontit în cca 30 minute. La rehidratarea laumontitului (în condiţii statice), probele tratate termic la 300°C absorb cca 70 %, iar probele tratate termic la temperaturi mai mari de 350°C absorb numai 8 %, din apa eliminată la deshidratare (I.A.Belytskii et al., 1972; I.A.Kiseleva et al., 1996). Parametrii cinetici determinaţi pentru cele trei etape majore ale deshidratării laumontitului (n_1 = 2; n_2 = 1,65; n_3 = 2÷ 3; respectiv: $E_{a.1}$ = 5,4166, $E_{a.2}$ = 8,5478 şi $E_{a.3}$ = 24,4832 kcal/mol; D.Bulgariu, 2002) şi datele termodinamice existente în literatură (I.A.Belytskii şi G.U.Bukin, 1966; I.A.Belitsky et al., 1978; I.Kiseleva et al., 1996) susţin acest mecanism de transformare – figura III.53.

Atât datele furnizate de studiile prin DRX, IR, RMN şi RES, obţinute pe probe de laumontit tratate termic până la temperatura de 500°C, cât şi rezultatele studiilor cinetice indică faptul că, odată cu creşterea temperaturii, în structura laumontitului au loc atât modificări structurale la nivelul carcasei aluminosilicatice, cât şi modificări în modul de distribuţie a moleculelor de apă în interiorul reţelei (I.A.Belytskii et al., 1966; 1972; P.K. Dutta et al., 1985; 1988; I.Kiseleva et al., 1996).

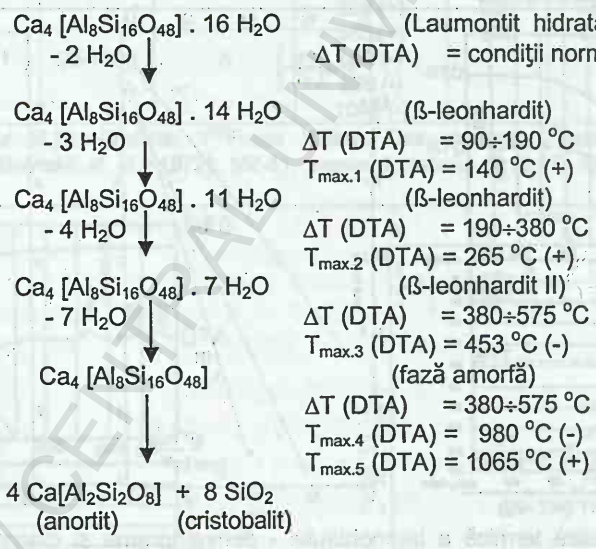


Figura III.53. Descompunerea termică a laumontitului.

Efectul termic cu maximul la 453°C este corelat cu două procese care se desfăşoară simultan: eliminarea ultimelor două molecule de apă şi amorfizarea structurii laumontitului. Spectrele de RX şi IR pe probe de laumontit tratate termic până la 500°C confirmă în bună măsură acest mecanism (I.A.Belytskii et al., 1966; 1972). Efectul endoterm exprimat slab la 980°C corespunde amorfizării totale a laumontitului şi topirii parţiale a fazei amorfe. Rezultatele studiilor noastre (D.Bulgariu, 2000; 2002) au pus în evidenţă faptul că ultima etapă a deshidratării laumontitului corespunde eliminării apei

existente în structură sub formă de grupe hidroxil (silanolice ≡Si-OH şi / sau aluminolice =Al-OH), concomitent cu colapsarea structurii. În faza amorfă a laumontitului raportul dintre $[Al^{IV}] / ([Al^{VI}]+[Al^{V}]) = 2,98 \div 6,45$ (calculat din spectrele de IR proprii şi RMN preluate din literatura de specialitate). Ca urmare, efectul termic de la 980°C ar putea fi atribuit şi procesului de relaxare a fazei amorfe prin tranziţia aluminiului de la coordinare VI şi V la coordinare IV. După alte opinii (I.A.Belytskii et al., 1966; 1972), efectul endoterm cu maximul la 980°C corespunde (global) trecerii laumontitului în topitură, iar efectul exoterm cu maximul de la 1065°C corespunde cristalizării anortitului şi cristobalitului (prezenţa lor în fazele solide finale a fost confirmată prin DRX şi spectroscopie de IR). Această opinie este susţinută şi de faptul că, prin calcinarea laumontitului la 900°C, se realizează izotropizarea completă a acestuia şi topirea parţială a fazei amorfe. În legătură cu acest aspect, problema rămâne în continuare deschisă.

Comparativ cu laumontitul calcic, curbele termice ale α-leonharditului prezintă unele particularităţi. Printre altele, α-leonharditul se distinge de laumontit prin variaţiile de masă corespunzătoare fiecărui efect termic în parte, iar în unele cazuri, a fost evidenţiată transformarea α-leonharditului în ß-leonhardit, după un pretratament termic la cca 265°C (I.A.Belytskii et al., 1966; 1972; I.Kiseleva et al., 1996). Aceste deosebiri între laumontit şi α-leonhardit sunt determinate, în mod esenţial, de substituţiile calciului cu sodiul şi potasiul şi de modul de distribuţie a moleculelor de apă în interiorul reţelei (D. Bulgariu, 2000; 2002). Modificările structurale la transformarea laumontitului în ß-leonhardit II sunt determinate de deformarea carcasei aluminosilicatice şi modificarea distribuţiei cationilor de schimb în interiorul reţelei zeolitului. Stabilitatea termică a ß-leonharditului este mai mare decât a laumontitului şi, din punct de vedere structural, prezintă unele similitudini cu laumontitul şi mordenitul, din care motiv uneori s-au creat o serie de confuzii între cei doi zeoliţi.

Amorfizarea zeoliţilor nu reprezintă un proces de topire a materialului cristalin (marcat, de obicei, printr-un efect endoterm), ci un proces de degradare treptată a structurii cristaline, dependent de un complex de factori: temperatură, durata tratamentului termic, viteza de încălzire, prezenţa apei, granulaţia probei, tipul structural şi compoziţia chimică a zeolitului etc. Natura exotermă a acestui proces a fost atribuită cantităţii mari de energie superficială, proprie structurilor zeolitice. Aprioric, este de aşteptat ca structurile zeolitice foarte dense să prezinte o stabilitate termică relativ ridicată. Această observaţie are însă numai un caracter relativ *(I.A.Belytskii şi G.A.Golubova, 1972; D.N.Todor, 1972; L.B. Sand şi F.A.Mumpton, 1976; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; H.Gottardi şi E. Galli, 1985; M.Cruceanu et al., 1986; Th.Armbruster şi M.E.Günter, 1991; 1993; P.Gillet et al., 1996*).

Datele din literatura de specialitate indică existenţa unor neconcordanţe între valorile temperaturilor de deshidratare şi amorfizare pentru diferiţi zeoliţi şi, pe de altă parte, nu s-au putut stabili corelaţii cantitative structură – stabilitate termică. Această corelaţie este extrem de complexă datorită formelor variate prin

care se pot manifesta interacţiunile dintre componentele chimico-structurale ale reţelelor aluminosilicatice *(I.A.Berger et al., 1970; J.R.Boles, 1972; K.Koyama şi Y.Takeuchi, 1977; G.P.Volueva, 1981; 1990; 1991; 1995; Th.Armbruster şi M.E. Günter, 1991; 1995; D.Bulgariu, 2002)*.

Tabelul III.40. Stilbit – rezultatele analizei termice.

Proba	Condiţii experimentale			Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă, %	
	$M_{probă}$, mg	ΔT, °C	w_T, °C/min	DTA	DTG	TG	Σ(TG)
1[a]	403,6	20-900	20	225 275 455	215 270 435	9,66(-) 6,40(-) 1,78(-)	17,84(-)
2[b]	231,0	20-900	18	220 290 465	210 280 455	9,35(-) 5,68(-) 2,78(-)	17,79(-)
3[c]	426,0	20-900	18	230 290 470	220 270 440	9,35(-) 5,68(-) 2,78(-)	17,85(-)
4[d]	415,0	20-900	20	230 290 465	220 270 450	9,00(-) 5,44(-) 2,74(-)	18,18(-)
MZ-57	404,0	20-1000	15	230 (+) 290 (+) 465 (-)	220 275 440	8,95(-) 5,92(-) 1,68(-)	16,55(-)

Notaţii – tabelul III.35. Probele: 1[a]R. Hidîm, Siberskaia platforma, Rusia; 2[b]Zabaikale, Kazakovskoe, Rusia; 3[c]Gruzia; 4[d]Karadag, Krîm, Rusia; (după *I.A.Belytskii et al., 1972*); MZ-57: anexa 1; *tabelele III.16; 17; figura III.54.* Analist: *D.Bulgariu.*

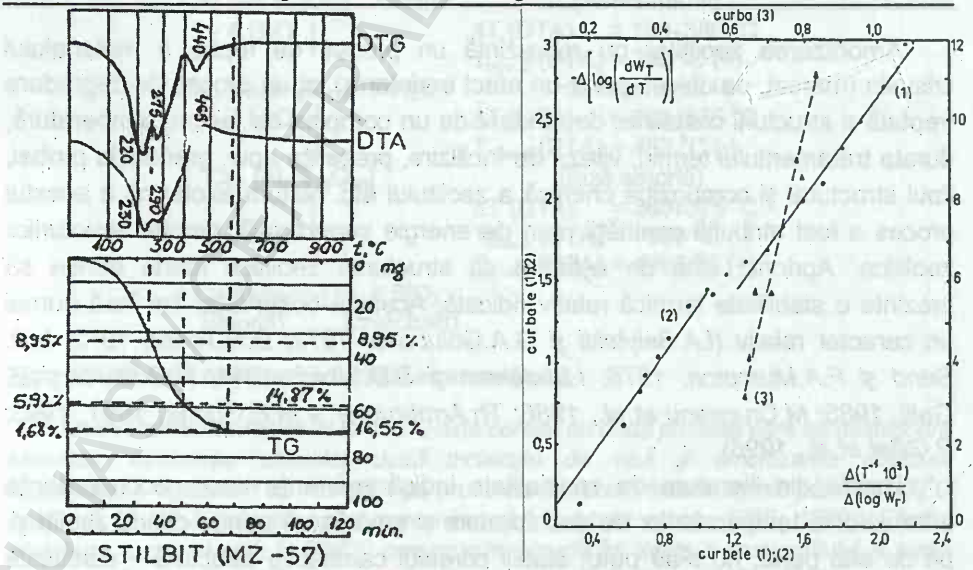


Figura III.54. Analiza termică a stilbitului – derivatograma şi diagrama Freeman-Carroll (aparatura şi condiţii de lucru – *tabelul III.35*).

III.6-2.1. Determinări experimentale

În studiile noastre au fost urmărite în special corelaţiile dintre stabilitatea termică a zeoliţilor naturali şi anumiţi parametrii chimico-structurali, corelaţii care să poată fi utilizate drept criterii relative la determinarea zeoliţilor din tufurile vulcanice. Au fost analizate termic 17 probe de zeoliţi naturali cu geneze diferite, separaţi din roci reprezentative pentru ocurenţa acestor minerale de pe teritoriul României, în care au fost identificate 9 tipuri de zeoliţi. Studiile au fost efectuate atât pe probe de zeoliţi nemodificaţi, cât şi pe probe modificate prin tratamente chimice, termice sau schimb ionic. În studiile noastre au fost utilizate 4 fracţiuni granulometrice separate din eşantioanele de rocă şi purificate după procedeul descris în *subcapitolul III.2*. Datele mineralogico-petrografice şi analitice pentru probele de lucru sunt prezentate în *tabelele III.16; 17*.

III.6-2.2. Identificarea şi diferenţierea zeoliţilor naturali

Atât procedeele de lucru utilizate la determinarea zeoliţilor din tufurile vulcanice, cât şi rezultatele experimentale obţinute prin analize termice trebuie aplicate şi interpretate cu o anumită prudenţă, mai ales în cazurile când aceste date nu sunt secondate de rezultatele obţinute prin alte metode analitice. De asemenea, corelarea datelor existente în literatura de specialitate trebuie făcută cu foarte mult discernământ. Neconcordanţele care există între aceste date (uneori doar cu caracter aparent) pot avea mai multe cauze: tehnicile de lucru utilizate, condiţiile experimentale diferite, nivelul de aproximaţie a metodelor de interpretare a rezultatelor şi un complex de factori care ţin de caracteristicile mineralogice şi fizico-chimice ale probelor studiate.

Specificitatea comportamentului termic al zeoliţilor face posibilă, cel puţin în principiu, utilizarea analizelor termice la determinarea mineralelor din tufurilor vulcanice zeolitice. Însă, curbele termice pentru mineralele zeolitice nu sunt identice cu cele ale rocilor zeolitifere (*anexa 7*). Chiar dacă unele studii recomandă pentru analizele calitative utilizarea curbelor termice ale rocilor zeolitifere brute, relevanţa analitică a acestui procedeu de lucru este mică, mai ales atunci când rezultatele nu sunt raportate la un set de etaloane veritabile, iar condiţiile experimentale nu au fost riguros controlate.

În scop analitic, procedeul experimental aplicat de noi are la bază diferenţa de stabilitate termică şi chimică dintre tipurile de zeoliţi naturali, respectiv dintre formele modificate prin schimb ionic ale acestora. Modificările provocate la nivelul structurii şi compoziţiei chimice a zeoliţilor, prin aplicarea unor pretratamente chimice sau / şi termice, se reflectă în modificările caracteristice ale curbelor termice. S-a avut în vedere şi faptul că pretratamentele produc

modificări importante a capacităţii de schimb cationic şi de adsorbţie ale zeoliţilor şi tufurilor vulcanice zeolitice, modificări care pot fi exploatate în scop analitic (*I.A. Belytskii et al., 1972; K.S.Ahmedov, 1974; I.Roman et al., 1983; M.Bengeanu et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.H.Annaghiev, 1986; C.Han, 1993; R.T.Pabalan şi T.J.Grifin, 1993*). Pentru a mări precizia şi acurateţea rezultatelor, datele analizelor termice sunt corelate cu rezultatele analizelor chimice, difracţie cu raze X, spectroscopie de IR şi datele furnizate de studiile termodinamice şi cinetice.

Tabelul III.41. Mordenit – rezultatele analizei termice (probele MZ-54 şi MZ-23).

Proba	Condiţii experimentale			Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă, %	
	$M_{probă}$, g	ΔT, °C	w_T, °C/min	DTA	DTG	TG	Σ(TG)
1[a]	130,3	20-1060	8-9	180 930	170 -	12,90(-) -	12,90(-)
2[b]	170,0	20-920	18	170 900	170 -	14,70(-) -	14,70(-)
3[c]	190,0	20-900	18	175	180	13,88(-)	17,85(-)
4[d]	131,0	20-1000	9	178 940	170 -	13,20(-) -	13,20(-)
5[e]	205,0	20-900	18	170	165	14,14(-)	14,14(-)
MZ-54	135,54	20-1000	8,5	175 (+) 750 (+) 930 (-)	165 - -	13,41(-) - -	13,41(-)
MZ-23	129,03	20-1000	8,5	190 (+) 760 (+) 945 (-)	180 - -	10,13(-) - -	10,13(-)

Notaţii – tabelul III.35. Probele: 1[a] R.Hidîm, Siberskaia platforma, Rusia; 2[b]R.Tolokan, afluent al r. Nidîm, Rusia; 3[c]Ahalţîhe,Gruzia; 4[d]R.N. Tunguska, Rusia; 5[e] R.Nidîm, la cca 100 Km proba (a), Rusia (*I.Belytskii et al., 1972*); MZ-54 şi MZ-23: *anexa 1*; *tabelele III.16;17; figura III.55.* Analist: *D.Bulgariu.*

În acest paragraf ne vom limita doar la câteva discuţii pe marginea următoarelor probleme: (**1**) interpretarea fizico-chimică şi analitică a rezultatelor analizelor termice efectuate pe probele de zeoliţi naturali, (**2**) relevanţa criteriile utilizate de noi la determinarea zeoliţilor naturali din tufurile vulcanice, criteriilor stabilite în baza corelaţiilor dintre termostabilitate şi anumiţi parametri chimico-structurali ai zeoliţilor, (**3**) posibilităţile practice de diferenţiere a clinoptilolitului şi heulanditului din probele de tuf vulcanic. Interpretări detaliate şi o analiză critică a datelor existente în literatura geochimică din România, referitoare la aspectele menţionate, au fost prezentate de noi în câteva studii anterioare. În *tabelele III.35-48* şi în *figurile III.44-63*, respectiv *tabelele A.7-1;2;3* (*anexa 7*) sunt prezentate o parte dintre rezultatele analizelor termice efectuate pe probele de zeoliţi naturali, care au fost utilizaţi ca etaloane în determinările experimentale.

BCU CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

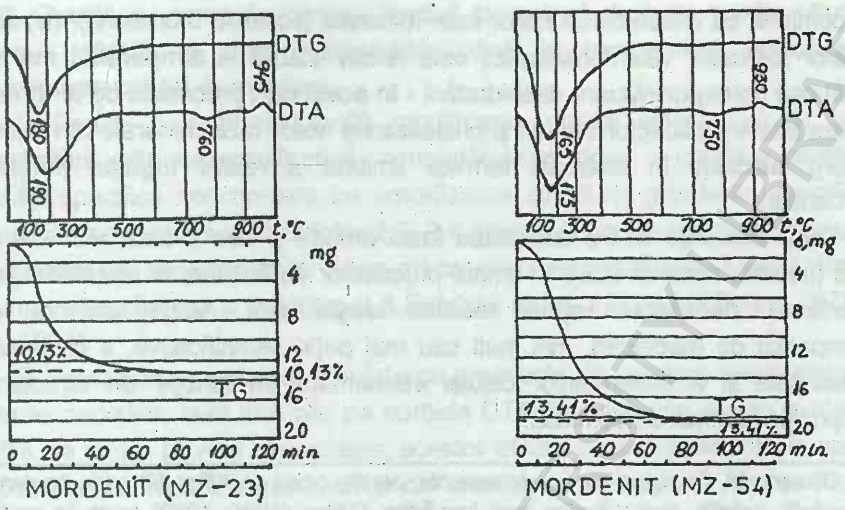


Figura III.55. Analiza termică a mordenitului – derivatogramele probelor: MZ-54 şi MZ-23 (aparatura şi condiţii de lucru – *tabelul III.35*).

Interpretarea rezultatelor analizelor termice, coroborate cu rezultatele analizelor chimice, DRX, IR (atât cele proprii, cât şi cele preluate din literatură), RMN, RES, DSC şi calorimetrice (preluate din literatură), au permis conturarea unor observaţii utile din punct de vedere analitic pentru aprecierea termostabilităţii zeoliţilor şi pentru determinarea lor din tufurile vulcanice:

(1) Efectele exoterme pe curbele DTA ale zeoliţilor se individualizează la temperaturi > 600°C. Excepţie fac stilbitul, epistilbitul, clinoptilolitul şi heulanditul (cu un conţinut mai ridicat de Fe) la care efectele exoterme apar, în general, în intervalul 450÷550°C. Efectele exoterme identificate pe curbele DTA la temperaturi < 600°C sunt slab evidenţiate şi sunt corelate cu apariţia unor metahidraţi denşi sau a unor metafaze anhidre. În unele cazuri (laumontitul, stilbitul, heulanditul, clinoptilolitul), aceste efecte interferă sau maschează efectele endoterme corespunzătoare etapelor finale ale deshidratării (*I.A. Belytskii et al., 1972; D.W.Breck., 1974; L.B.Sand şi F.A.Mumpton, 1976; M. Cruceanu et al., 1986; G.Valueva, 1991; 1995; D.Bulgariu, 2000; 2002*).

(2) În funcţie de stabilitatea „carcasei" aluminosilicatice la transformările monotrope: stare vitroasă ⇆ stare cristalină (transformări de care sunt corelate majoritatea efectelor exoterme de pe curbele DTA), zeoliţii se comportă în mod diferit. Din acest punct de vedere, zeoliţii pot fi încadraţi în două grupe: (a) zeoliţi la care amorfizarea decurge simultan cu deshidratarea (sau imediat după terminarea acestui proces) - în acest caz zeoliţii se menţin în faza amorfă un interval relativ larg de temperatură, după care începe procesul de topire

concomitent cu cristalizarea noilor faze minerale (scolecit, thomsonit); (**b**) zeoliţi a căror „carcasă" aluminosilicatică este relativ stabilă la temperaturi mai mari decât cea corespunzătoare deshidratării - în acest caz, procesele de amorfizare, topirea aluminosilicaţilor anhidri şi cristalizarea noilor faze minerale din topitură, decurg succesiv în intervale termice limitate şi relativ înguste (faujasitul, mordenitul).

Dacă diferenţa dintre densitatea fazei amorfe şi cea a fazei vitroase este mică (natrolit, scolecit etc.), în timpul proceselor de formare a metahidraţilor şi amorfizare, densitatea reţelei zeolitice creşte uşor. Acest fenomen este acompaniat de modificări, mai mult sau mai puţin semnificative, a gradului de cristalinitate şi a parametrilor celulei elementare (în funcţie de structura şi compoziţia chimică a zeolitului).

Observaţii. *În raport cu aceste aspecte, pentru cazul zeoliţilor din seria heulandit – clinoptilolit, opiniile cercetătorilor sunt împărţite. C.Han (1985; 1993) pune în evidenţă faptul că structura Cu-clinoptilolitului colapsează la cca 500°C, cu formarea unei faze metazeolitice vitroase; la cca 700°C are loc transformarea totală în fază vitroasă, iar la cca 1000°C începe cristalizarea ß-cristobalitului şi a unei faze având compoziţia $CaAl_2O_4$. D.L.Bish (1988; 1990), pe baza rezultatelor unui studiu complex, evidenţiază existenţa unei metafaze „ß-clinoptilolit", analoagă „ß-heulanditului" identificat de A.Alberti şi G. Vezzalini (1983) la descompunerea termică a heulanditului.*

Alte studii indică modificări de diferite grade ale structurilor zeoliţilor din grupa heulandit–clinoptilolit la aplicarea diferitelor tratamente termice şi argumentează existenţa anumitor interdependenţe între termostabilitatea acestor zeoliţi şi topochimia reţelelor, gradul de ordonare a structurii, compoziţia chimică şi modul de distribuţie a cationilor de schimb, tipul genetic şi istoria geochimică a zeoliţilor etc. (I.A.Belytskii et al., 1972; A.Alieti, 1972; A.Alietti et al., 1977; K.Koyama şi Y.Takeuchi, 1977; G.P.Valueva, 1991; 1995; O.G. Petrov, 1993). Fazele intermediare şi mecanismele de descompunere termică ale zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit nu sunt încă integral cunoscute.

(3) Pentru majoritatea zeoliţilor naturali apare drept caracteristică tendinţa de tranziţie (totală sau parţială) într-o metafază mai compactă decât cea iniţială sau într-o fază amorfă. În unele cazuri (scolecit, thomsonit, laumontit, phillipsit), tranziţia zeolitului, prin deshidratare, în metafază anhidră sau în metahidrat este acompaniată de o comprimare a celulei elementare. Această tranziţie are loc gradat pe un interval termic relativ îngust (70÷90°C) în care coexistă modificaţii cu densităţi diferite. Efectele termice de pe curbele DTA asociate acestor tranziţii, deşi sunt slabe, apar în mod invariant la toţi zeoliţii naturali sau sintetici (*I.A.Belytskii et al., 1972; I.Bedelean, 1972; L.B.Sand şi H.Mumpton, 1976; H. Gottardi şi J.M.Villa, 1985; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; C.M.B.Line et al., 1995; D.Bulgariu, 2000;*

2002). Zeoliţii cu carcasă aluminosilicatică izometrică dură îşi menţin structura aproape intactă în faza metastabilă până la temperaturi ridicate fără comprimarea celulei elementare.

(4) Pentru o serie de zeoliţi modificarea celulei elementare în cursul deshidratării este nesemnificativă, constatându-se doar o creştere relativă a greutăţii specifice concomitent cu amorfizarea structurii; greutatea specifică a fazelor vitroase izolate variază între 2,2÷2,4 $g.cm^{-3}$. Au fost evidenţiate şi anumite dependenţe ale caracteristicilor fizico-mecanice corespunzătoare fazelor vitroase şi compoziţia chimică a zeoliţilor (*I.A.Belytskii et al., 1972; J.R.Boles, 1972; C. Han, 1993*).

(5) Tranziţiile monotrope, corelate cu procesele de creştere a cristalelor din topiturile zeoliţilor, sunt marcate pe curbele DTA exclusiv prin efecte exoterme. Poziţia pe curba DTA şi intensitatea acestor efecte sunt dependente în special de compoziţia iniţială a zeolitului şi de cinetica procesului de topire. Practic, indiferent de opiniile manifestate în raport cu mecanismele descompunerii termice a zeoliţilor, majoritatea cercetătorilor sunt de acord cu faptul că dominante în cinetica proceselor de topire şi cristalizare a noilor faze minerale sunt etapele endoenergetice (efectele endoterme de pe curbele DTA). Concomitent cu creşterea vitezei de cristalizare şi a granulaţiei, efectele endoterme scad în intensitate, de multe ori fiind înlocuite prin procese exoterme. La zeoliţii a căror „carcasă" aluminosilicatică este stabilă la temperaturi mai mari, aceste efecte termice lipsesc sau apar foarte slabe fiind corelate, de obicei, cu modificarea densităţii la colapsarea „carcasei" aluminosilicatice a zeolitului din faza metastabilă (*I.A.Belytskii et al., 1972; J.R.Boles, 1972; L.B.Sand şi F.A. Mumpton, 1976; K.Koyama şi Y.Takeuchi, 1977; G.P.Valueva, 1981; 1991; 1995; W.Joswing şi W.H.Bauer, 1992; P.Gillet et al., 1996; I.Kiseleva et al., 1996; E.Passaglia şi R.A.Sheppard, 2001; D.Bulgariu, 2002*).

(6) În funcţie de compoziţia chimică a zeolitului şi de condiţiile experimentale, produsele cristalizării din topituri sunt reprezentate prin: nefelin, feldspaţi calco-sodici şi cristobalit *(I.A.Belytskii et al., 1972; D.L.Bish, 1988; I. Kiseleva et al., 1996*).

(7) Urmărind corelaţiile dintre temperaturile de maxim ale efectelor termice de pe curbele DTA şi DTG şi anumiţi parametrii chimico-structurali (*figura III.59; 60* şi *tabelul III.48*), rezultă o concluzie deosebit de importantă din punct de vedere analitic - stabilitatea termică a zeoliţilor naturali este determinată într-o măsură semnificativă de: (a) tipul şi amploarea substituţiilor izomorfe din structurile zeolitice, (b) raportul dintre $[Al^{IV}]/[Al^{VI}]$. Aceşti doi factori vor influenţa în mod hotărâtor: (a) natura şi conţinutul cationilor de schimb, respectiv modul de

distribuţie şi formele de existenţă ale acestora în reţelele zeolitice, (**b**) conţinutul, forma de existenţă şi modul de distribuţie a moleculelor de apă în structurile zeolitice (*tabelul III.48*).

Tabelul III.42. Heulandit - rezultatele analizei termice.

Proba	Condiţii experimentale			Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă, %	
	$M_{probă}$, mg	ΔT, °C	w_T, °C/min	DTA	DTG	TG	Σ(TG)
1[(a)]	412	20-950	18	215 350	215 350 450	7,91(-) 4,62(-) 3,61(-)	16,64(-)
2[(b)]	421,5	20-920	18	225 365	220 365 450	8,42(-) 4,27(-) 2,82(-)	15,51(-)
MZ-26	280	20-1100	9	200 (+) 340 (+) 440 (+) 505 (-) 1070 (-)	190(-) 335(-) 435(-) - -	7,98(-) 4,14(-) 2,98(-) - -	15,10(-)
MZ-19	278,42	20-1100	9	215 (+) 345 (+) 450 (+) 510 (-) 1075 (-)	195(-) 335(-) 460(-) - -	7,80(-) 4,05(-) 2,93(-) - -	14,78(-)
SZ-11	304,15	20-1100	9	210 (+) 330 (+) 440 (+) 1070 (-)	195(-) 325(-) 435(-) -	8,15(-) 4,23(-) 3,09(-) -	15,47(-)
SZ-28	300,61	20-1100	9	225 (+) 350 (+) 465 (+) 1085 (-)	215(-) 340(-) 450(-) -	8,11(-) 3,98(-) 2,84(-) -	14,93(-)

Notaţii – tabelul III.35. Probele: 1[(a)] şi 2[(b)] R. Nidîm, Siberskaia Platforma, Rusia (a doua probă prelevată de la cca 112 Km de prima); 2[(c)]Ahaltîhe, Gruzia (*I.Belytskii et al., 1972*); MZ-26; MZ-19; SZ-11; SZ-28: *anexa 1*; *tabelul III.16;17; figurile III.56;57*. Analist: *D.Bulgariu*.

Comentarii

1. Una dintre problemele importante ale studiilor noastre a constituit-o găsirea unor criterii viabile care să poată fi utilizate la diferenţierea clinoptilolitului de heulandit şi a formelor sub care aceşti zeoliţi apar în tufurile vulcanice. Determinările calitative au fost efectuate pe fracţiunile zeolitice separate din tufurile vulcanice, identificarea zeoliţilor făcându-se pe baza următoarelor criterii generale: (**a**) compararea cu datele obţinute pe probele etalon, (**b**) mecanismele specifice de descompunere termică, (**c**) domeniile caracteristice de stabilitate şi corelaţiile dintre termostabilitatea zeoliţilor şi valorile parametrilor chimico-structurali a acestora, (**d**) corelarea datelor termice cu datele obţinute prin alte metode de investigaţii.

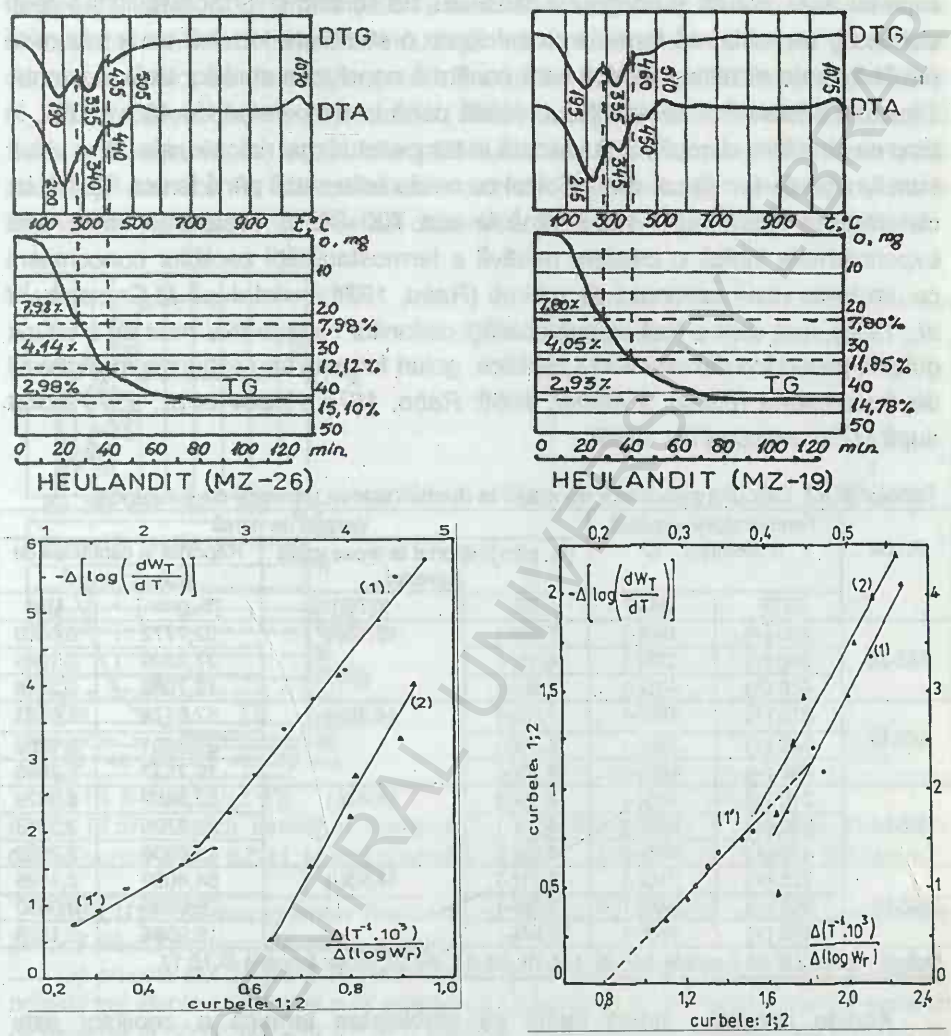


Figura III.56. Analiza termică a heulanditului – derivatogramele şi diagramele Freeman-Carroll pentru probele: MZ-26 şi MZ-19). Notaţii şi condiţii de lucru – *tabelul III.35.* Analist: *D.Bulgariu.*

Comparând datele din *tabelele III.44-63* şi din *figurile III.35-48*, se constată faptul că valorile maximelor efectelor termice, intervalelor termice şi, într-o anumită măsură, mecanismele de desfăşurare a proceselor de descompunere pentru clinoptilolit şi heulandit sunt similare. Una dintre diferenţele evidenţiate de noi se referă la mecanismul de deshidratare a clinoptilolitului care, spre deosebire de heulanditul analizat, decurge în 4 etape distincte. Corelaţiile dintre

raportul Si:Al, natura şi conţinutul cationului de schimb şi termostabilitatea celor doi zeoliţi au arătat că formele cu calciu au o stabilitate termică ceva mai mică decât formele alcaline, rezultat care confirmă concluziile studiilor deja existente. Structura cristalină a heulanditului rezistă până la temperaturi de 400÷450°C, în timp ce structura clinoptilolitului rezistă la temperaturi mai ridicate, ale căror valori sunt funcţie de forma sa: clinoptilolitul cu calciu este stabil până la cca 500°C, iar clinoptilolitul alcalin este stabil până la cca 700÷800°C. Cele mai multe date experimentale indică o creştere relativă a termostabilităţii zeoliţilor concomitent cu creşterea razei cationului de schimb (*Rabo, 1976* – citat după *M.Cruceanu et al., 1986*), fapt care a fost atribuit abilităţii cationilor cu raze mai mari de a ocupa golurile poliedrice din structurile zeolitice, goluri formate sau eliberate în procesul de deshidratare (*Daniel şi Maher, 1968; Rabo, 1976; Kozlov et al., 1979* - citat după *M.Cruceanu et al., 1986*).

Tabelul III.43. Calculul pierderilor de masă la deshidratarea probelor de heulandit.

Proba	Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă			
			[%, grav] raportat la masa totală a probei		Raportat la cantitatea de apă din probă	
	DTA	DTG	TG	Σ(TG)	[%,grav.]	Moli
MZ-26	200 (+)	190(-)	7,98(-)	15,10(-)	52,7772	6,0800
	340 (+)	335(-)	4,14(-)		27,3809	3,1545
	440 (+)	435(-)	2,98(-)		19,7089	2,2706
MZ-19	215 (+)	195(-)	7,80(-)	14,78(-)	52,6175	6,0183
	345 (+)	335(-)	4,05(-)		27,3291	3,1259
	450 (+)	460(-)	2,93(-)		19,7527	2,2593
SZ-11	210 (+)	195(-)	8,15(-)	15,47(-)	52,5467	6,3029
	330 (+)	325(-)	4,23(-)		27,2726	3,2713
	440 (+)	435(-)	3,09(-)		18,8908	2,2659
SZ-28	225 (+)	215(-)	8,11(-)	14,93(-)	54,4059	6,1496
	350 (+)	340(-)	3,98(-)		26,5688	3,0030
	465 (+)	450(-)	2,84(-)		18,9586	2,1428

Notaţii – tabelul III.35.Probele: MZ-26; MZ-19; SZ-11; SZ-28 brute: *tabelele III.16;17.*

Aceste rezultate indică faptul că stabilitatea termică a zeoliţilor este influenţată atât de natura şi conţinutul cationilor de schimb din compoziţia sa, cât şi de poziţiile pe care aceşti cationi le ocupă în cadrul structurii. *K.Koyama şi Y. Takeuchi* (*1977*) argumentează faptul că, în mod normal, în reţeaua clinoptilolitului poziţia M_1 este ocupată de Na^+, poziţia M_2 de Ca^{2+} iar poziţia M_3 de K^+. În acelaşi studiu este subliniat rolul stabilizant al cationului K^+ în poziţia M_3 a reţelei clinoptilolitului. După *G.Gottardi* şi *E.Galli* (*1985*), pentru clinoptilolitul în care cationii K^+ sunt excedentari, în raport cu numărul poziţiilor M_3, aceştia au tendinţa de a substitui Na^+ din poziţiile M_1. Substituţia $K^+ \Leftrightarrow Na^+$ între poziţiile $M_3 \Leftrightarrow M_1$ ale reţelei clinoptilolitului este acompaniată de o scădere a conţinutului

de apă din zeolit. *N.L.Petrova* (*1993*), la studiul calorimetric al schimbului ionic pe clinoptilolit, subliniază puternica influenţă manifestată asupra entalpiei procesului de schimb ionic, de distribuţia specifică a ionilor de Na^+ şi K^+ între poziţiile M_1 şi M_2 ale reţelei. *A.Alberti* şi *G.Vezzalini* (1983) au argumentat rolul destabilizator al Ca^{2+} în poziţia M_2 a reţelei clinoptilolitului, iar *O.G.Petrov* (1993), la studiul stabilităţii termice a clinoptilolitului activat, încearcă să coreleze efectele individuale ale distribuţiei celor doi cationi în diferitele poziţii ale reţelei zeolitului.

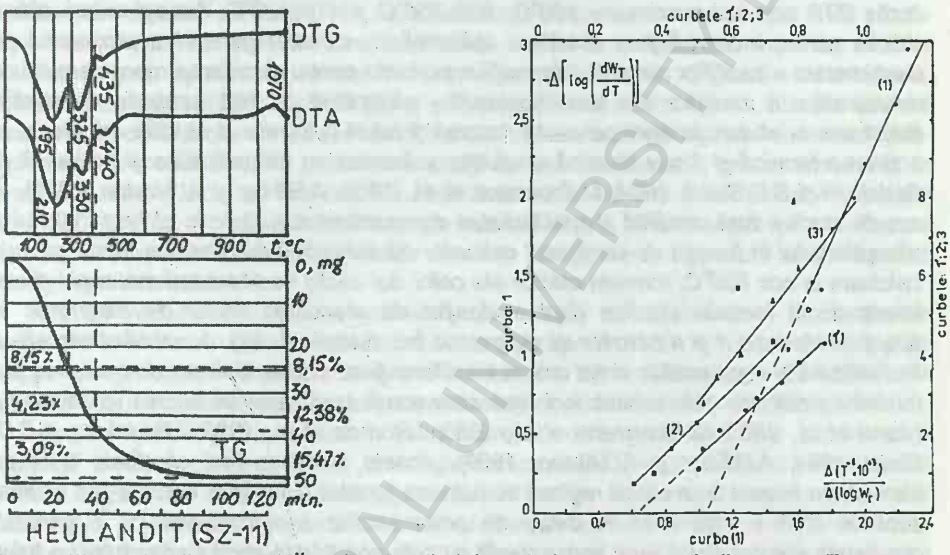


Figura III.57. Analiza termică a heulanditului – derivatograma şi diagrama Freeman-Carroll pentru proba SZ-11. Notaţii şi condiţii de lucru – *tabelul III.35.* Analist: *D.Bulgariu.*

DISCUŢII. *Derivatogramele heulanditului din figurile III.56;57 indică o comportare termică diferită a celor patru probe analizate:*

(a) probele MZ-26 şi MZ-19 prezintă trei efecte endoterme şi două efecte exoterme; primele trei efecte endoterme sunt corelate cu etapele de deshidratare; peak-ul exoterm cu maximul la 505°C (MZ-26) şi 510°C (MZ-19), care nu apare şi la celelalte două probe de heulandit, nu are deocamdată o semnificaţie precisă, fiind corelat, după diferite opinii (I.A.Belytskii et al., 1972; A.Alietti, 1972; L.P.Van Reeuwijk, 1974; G.P.Valueva, 1981; 1991; 1995; A.Alberti şi G.Vezzalini, 1983; G.Valueva et al., 1986; T.Armbruster şi M.E. Günter, 1991; 1993; D.L.Bish şi J.W.Carey, 2001), cu o serie de reacţii topochimice induse de deshidratare sau cu anumite procese de modificare parţială a structurii heulanditului (transformare în faza „α-heulandit"; A.Alberti, 1983; C.Han, 1993; D.L.Bish şi J.W.Carey, 2001); efectul exoterm de la 1070÷1075°C corespunde topirii integrale a heulanditului şi începutul cristalizării noilor faze minerale (feldspaţi şi ß-cristobalit);

(b) probele SZ-11 şi SZ-28 prezintă trei efecte endoterme şi un efect exoterm, ale căror semnificaţii sunt similare celor prezentate la punctul (a).

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
GEOLOGIE-GEOGRAFIE

Numeroasele date experimentale existente în literatura de specialitate, referitoare la stabilitatea termică a zeoliţilor din seria heulandit–clinoptilolit, sunt extrem de variate şi în mare parte contradictorii. Temperaturile maxime ale efectelor şi intervalele termice raportate de noi sunt aparent neconcordante cu datele din literatura geochimică din România (I.Bedelean, 1972; L.Literat et al., 1983; M.Bengeanu et al., 1983; I.Roman et al., 1983; I.Seghedi şi V.Pomârleanu, 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989). În sinteza realizată asupra tufurilor vulcanice din România, A.Bărbat şi Al.Marton (1989) precizează că deshidratarea zeoliţilor este un proces reversibil neliniar şi indică pentru heulandit (ca şi pentru clinoptilolit) trei etape ale procesului, marcate pe curba DTA prin trei maxime: ~ 100°C; 100÷350°C şi 410÷520°C. Aceaşi autori, citând diferite surse, încearcă şi o descriere calitativă cu caracter general a procesului de deshidratare a zeoliţilor naturali. Informaţii importante pentru elucidarea mecanismului de deshidratare a zeoliţilor din seria heulandit - clinoptilolit au fost furnizate de studiile referitoare la absorbţia apei pe zeoliţi naturali şi tufuri vulcanice şi studiile referitoare la activarea termică şi / sau chimică a tufurilor vulcanice cu clinoptilolitice şi heulandit (I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989). În aceste studii a fost urmărită şi specificitatea comportamentului termic al heulanditului şi clinoptilolitului în funcţie de conţinutul cationilor de schimb, subliniindu-se faptul că, prin calcinare la cca 500°C, formele calcice ale celor doi zeoliţi se alterează mai rapid şi mai intens decât formele alcaline (fapt evidenţiat de atenuarea liniilor de diagnostic în spectrele de raze X şi a benzilor de diagnostic în spectrele de IR). Această observaţie a fost utilizată în scop analitic drept criteriu de diferenţiere a clinoptilolitului de heulandit şi a formelor modificate prin schimb ionic sub care aceşti zeoliţi apar în tufurile vulcanice (L. Literat et al., 1983; M.Bengeanu et al., 1983; I.Roman et al., 1983; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989). Aceste studii au fost efectuate aproape exclusiv cu scopul de a stabili regimul de activare termică a zeoliţilor naturali şi a tufurilor zeolitice, fără a intra însă în detalii de ordin analitic sau fizico-chimic. În general, rezultatele acestor studii sunt concordante cu cele obţinute la studiul adsorbţiei pe tufuri vulcanice şi zeoliţi naturali.

După A.Bărbat şi Al.Marton (1989), valoarea redusă a raportului Si:Al din heulanditul cu calciu determină degradarea acestuia la temperaturi cuprinse între 500÷550°C, iar heulanditul potasic (analog varietăţilor de clinoptilolit) sunt stabile până la cca 800°C. Heulanditul cu conţinut scăzut de Si şi ridicat de Ca, la 250÷400°C trece într-o formă polimorfă numită „heulandit β", transformare care nu implică modificări majore la nivelul structurii. Această opinie nu este concordantă însă cu rezultatele studiilor mai recente. Diferenţierea accentuată, sub aspectul termostabilităţii şi mecanismelor de descompunere termică, a formelor cu calciu şi alcaline corespunzătoare zeoliţilor din seria heulandit – clinoptilolit se datorează în mare măsură naturii, conţinuturilor şi modului de distribuţie a cationilor de schimb în reţelele zeolitice (K.Koyama şi Y.Tacheuchi, 1977; A.Alberti şi G. Vezzalini, 1983; O.G.Petrov, 1993; D.L.Bish şi J.W.Carey, 2001).

Interpretarea rezultatelor obţinute de noi la studiul zeoliţilor prin analize termice şi corelarea lor cu datele obţinute la studiul proceselor de adsorbţie pe zeoliţi naturali şi tufuri zeolitice indică un anumit grad de reversibilitate numai pentru primele două etape ale procesului de deshidratare. Procesul global de deshidratare a zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit nu este reversibil, în sens strict. În aceste cazuri se poate vorbi de o reversibilitate ciclică, deoarece izotermele de desorbţie – absorbţie ale apei pe clinoptilolit

şi heulandit nu sunt simetrice şi nu se suprapun. De asemenea, termodinamica şi cinetica acestor procese, chiar dacă prezintă unele similitudini, sunt fundamental diferite (N.L. Petrova et al., 1992; K.T.Pabalan şi T.J.Griffin, 1993; R.T.Pabalan şi F.P.Bertetti, 2001). În acest context trebuie subliniat faptul că modelele actuale utilizate la studiul adsorbţiei şi schimbului ionic pe fazele solide sunt fundamentate pe aproximaţia stării de echilibru, aproximaţie care nu este cea mai adecvată în cazul zeoliţilor.

În interpretările efectuate, noi am utilizat aproximaţia stării staţionare, ceea ce explică oarecum diferenţele dintre rezultatele comunicate de noi şi cele existente în literatură. Pentru a putea lămuri o serie de aspecte referitoare la mecanismul de transformare termică a zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit, am procedat la un studiu experimental mai complex în care, alături de analizele termice, au mai fost incluse determinări prin spectroscopie de IR, prin difracţie cu raze X, studii microscopice, determinarea capacităţii de adsorbţie şi a capacităţii de schimb ionic. Studiile au fost efectuate pe două probe de clinoptilolit şi o probă de heulandit (tabelul A.7-3, anexa 7). S-a procedat în modul următor: probele de zeoliţi au fost transformate, prin schimb ionic, în forma Cu-zeolit şi apoi au fost supuse unor tratamente termice la temperaturi cuprinse între 100÷600°C. A fost urmărită variaţia capacităţii de schimb ionic şi modificarea gradului de cristalinitate a fazelor solide finale în funcţie de temperatura la care a fost efectuat tratamentul termic.

Studiul variaţiei energiei de activare a procesului de deshidratare în funcţie de parametrii chimico-structurali ai probelor de zeoliţi (figurile III.59; 60; tabelul III.44) şi în funcţie de granulaţia probelor de lucru au furnizat informaţii extrem de importante referitoare la mecanismele de deshidratare a zeoliţilor din seria heulandit - clinoptilolit.

Analiza critică şi interpretarea datelor proprii, comparativ cu cele existente în literatură, în baza conceptului de „speciaţie intracristalină" propus de noi, a principiilor cineticii neizoterme în sisteme heterogene solid / gaz au confirmat în bună măsură atât observaţiile şi ipotezele, cât şi mecanismele de transformare termică a zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit formulate (figura III.58). Sigur, există încă multe aspecte incomplet studiate, ceea ce face ca formulările noastre să fie susceptibile de diverse critici şi interpretări.

Pentru prima etapă a deshidratării heulanditului, aşa cum rezultă din datele experimentale proprii, există două variante de mecanism: (1) un proces global de ordinul II şi (2) un proces complex rezultat din suprapunerea unui proces de difuzie şi a unui „proces chimic" (cel mai probabil de ordinul II, spre deosebire de clinoptilolit unde procesul chimic este de ordinul I). Valorile foarte apropiate ale energiilor de activare pentru această etapă (3,3384÷4,343 kcal/mol), datele furnizate de curbele TG şi diagramele Freeman-Carrol şi Flynn-Wall indică o probabilitate mai mare pentru al doilea mecanism pentru toate cele 4 probe de heulandit analizate.

În etapele II şi III ale deshidratării proba SZ-11 se comportă diferit. Pentru celelalte probe de heulandit, este vorba fie de o reacţie de ordinul II urmată de eliminarea „produsului de reacţie", fie de o reacţie de ordinul III (în cazurile studiate are probabilitatea mai mare). Pentru proba SZ-11, cel mai probabil este un proces de ordinul II, ceea ce ar putea justifica, într-o anumită măsură, valoarea mai mică a energiei de activare determinată în acest caz. Faptul că, în etapa a III-a a deshidratării, ordinul de reacţie pentru proba SZ-11 este II, iar pentru celelalte probe este I este mai greu de

explicat. Temperaturile relativ mici exclud intervenţia oxigenului atmosferic în desfăşurarea reacţiilor (spre deosebire de clinoptilolit).

Sintetizând datele experimentale proprii şi cele existente în literatura de specialitate de care dispunem în acest moment, rezultă că, pentru probe în care predomină formele alcaline ale heulanditului (cazul probei SZ-11), cel mai probabil este un mecanism prin reacţii succesive (după cum indică digramele Freeman-Carroll şi Flynn-Wall şi faptul că energia de activare a procesului se modifică numai la anumite valori ale gradului de transformare). Pentru probele în care predomină forma calcică a heulanditului (analog probelor de clinoptilolit), cel mai probabil pare a fi un mecanism prin reacţii paralele, fapt susţinut de modificarea continuă a energiei de activare cu gradul de transformare.

În opinia noastră, cel puţin pentru cazul probelor de clinoptilolit şi heulandit descrise în România, deshidratarea se realizează după un mecanism hibrid, interferat de o serie de procese rapide prin care se modifică în mod continuu distribuţia moleculelor de apă în structura zeoliţilor (D.Bulgariu şi L.Bulgariu, 2002).

Figura III.58. Descompunerea termică a heulanditului.

Heulandit cu calciu	Heulandit alcalin (?)
$(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 24\ H_2O$ $-12\ H_2O$ ↓ ΔT (DTA) = 90÷300 °C $T_{max.1}$(DTA) = 200÷225°C (+) $(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 12\ H_2O$ $-6\ H_2O$ ↓ ΔT (DTA) = 300÷435 °C $T_{max.2}$(DTA) = 340÷350 °C (+) $(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 6\ H_2O$ $-6\ H_2O$ ↓ ΔT (DTA) = 410÷520 °C $T_{max.3}$(DTA) = 440÷465 °C (+) $(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72})$ (fază vitroasă) ↓ ΔT (DTA) = 980÷1190 °C $T_{max.4}$(DTA)=1070÷1190°C (+) feldspat + cristobalit	$(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 20\ H_2O$ $-10\ H_2O$ ↓ ΔT (DTA) = 95÷310 °C $T_{max.1}$ (DTA) = 200÷210°C (+) $(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 10\ H_2O$ $-6\ H_2O$ ↓ ΔT (DTA) = 310÷420 °C $T_{max.2}$ (DTA) = 330 °C (+) $(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 4\ H_2O$ $-4\ H_2O$ ↓ ΔT (DTA) = 420÷530 °C $T_{max.3}$ (DTA) = 440 °C (+) $(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})$ (metazeolit) ↓ ΔT (DTA) = 500÷590 °C $T_{max.4}$ (DTA) = 505÷510°C (+) $(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})$ (fază vitroasă) ↓ ΔT (DTA) = 980÷1160 °C $T_{max.5}$ (DTA) = 1070 °C (+) Feldspat + cristobalit

Formulele cristalochimice au fost reprezentate în acord cu clasificarea lui Y.Nakamuta (1993). Cele două scheme de reacţii reprezintă cazurile limită posibile. Indicii „1-5" din schemă se referă la maximele de pe curba DTA corespunzătoare fiecărei etape de descompunere.

2. În funcţie de compoziţia chimică, gradul de schimb ionic, tipul interacţiunilor cation – cation (cantonaţi în golurile reţelelor zeolitice), cation – reţea aluminosilicatică, gradul de hidratare a reţelei etc., pot apărea distorsiuni şi reorganizări locale ale reţelelor zeolitice, care se reflectă fidel în aliura de ansamblu a curbelor termice. Cel puţin intuitiv, aceste fenomene pot fi corelate cu stabilitatea termică a zeoliţilor. O parte dintre corelaţiile stabilite de noi, în baza rezultatelor experimentale proprii, sunt prezentate în *tabelul III.48*. Pentru

scopul acestei lucrări am avut în vedere în special procesele de deshidratare ale zeoliţilor.

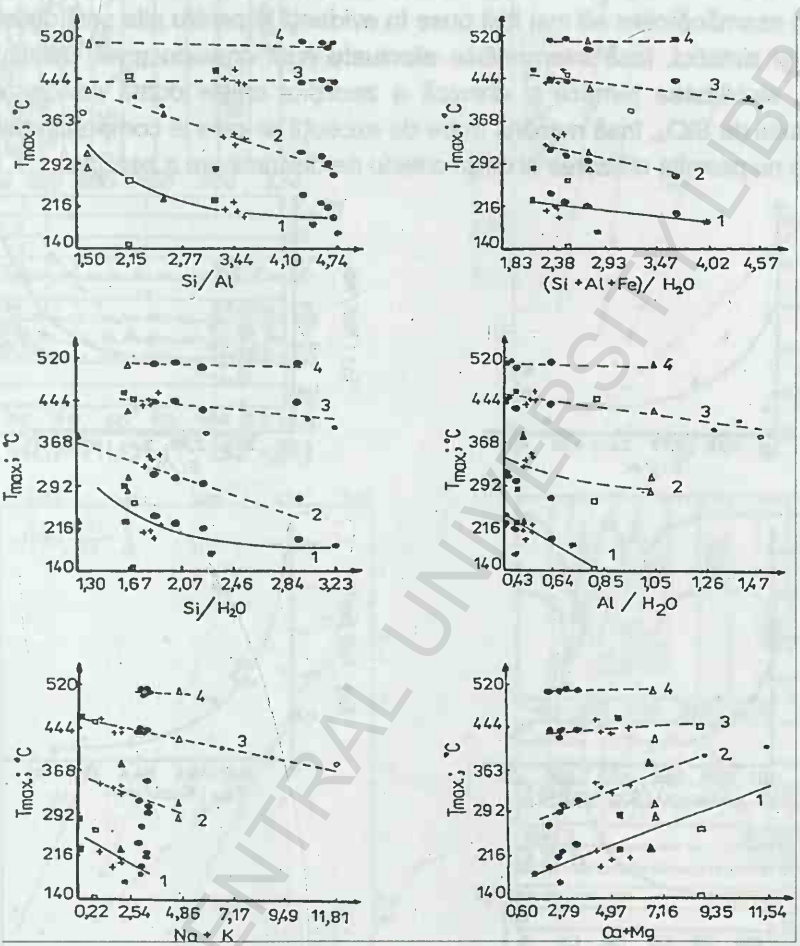


Figura III.59. Variaţiile temperaturilor de deshidratare a zeoliţilor naturali în funcţie de o serie de parametrii chimico-structurali: (**a**) raportul Si:Al; (**b**) raportul (Si+Al+Fe):H_2O; (**c**) raportul Si:H_2O; (**d**) raportul Al:H_2O; (**e**) suma (Na+K); (**f**) suma (Ca+Mg). Simboluri: linie continuă - temperaturile primei etape de deshidratare; linie întreruptă - temperaturile corespunzătoare celorlalte etape de deshidratare (cifrele de pe diagrame indică etapa de deshidratare); (●) analcim; (O) natrolit; (△) mesolit; (▲) chabazit; (+) heulandit; (□) laumontit; (■) stilbit; (*) mordenit; (⊕) clinoptilolit.

În câteva lucrări au fost evidenţiate şi discutate din punct de vedere calitativ interdependenţele dintre stabilitatea termică a zeoliţilor şi valoarea raportului SiO_2 / Al_2O_3. Pentru zeoliţii izostructurali X şi Z, cu un raport molar SiO_2 / Al_2O_3 =

2,40÷2,60, s-a constatat o creştere a termostabilităţii concomitent cu creşterea conţinutului de siliciu (*Nytterhoever et al.,1965* - după *M.Cruceanu et al., 1986*). Corelaţii asemănătoare au mai fost puse în evidenţă şi pentru alte serii de zeoliţi naturali şi sintetici, însă interpretările efectuate sunt doar de nivel calitativ. În general, stabilitatea termică şi chimică a zeoliţilor creşte odată cu creşterea conţinutului de SiO_2, însă numărul mare de excepţii pe care le comportă această corelaţie nu permite utilizarea ei drept criteriu de discriminare a zeoliţilor.

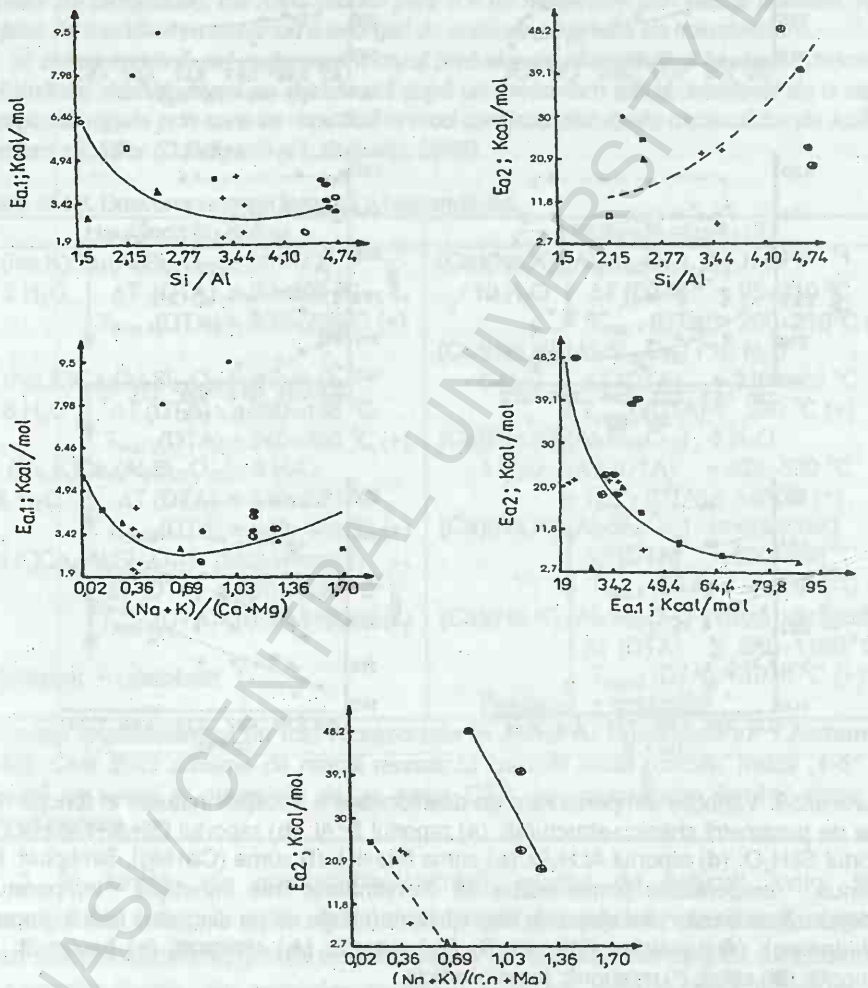


Figura III.60. Variaţiile energiilor de activare pentru procesul de deshidratare a zeoliţilor naturali în funcţie de o serie de parametrii chimico-structurali. Indicii „1" şi „2" corespund la prima, respectiv la a doua etapă de deshidratare: Simboluri: (●) analcim; (+) heulandit; ⊕ clinoptilolit; (*) mordenit; (O) natrolit; (■) mesolit; (□) chabazit; (▲) laumontit; (△) stilbit.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

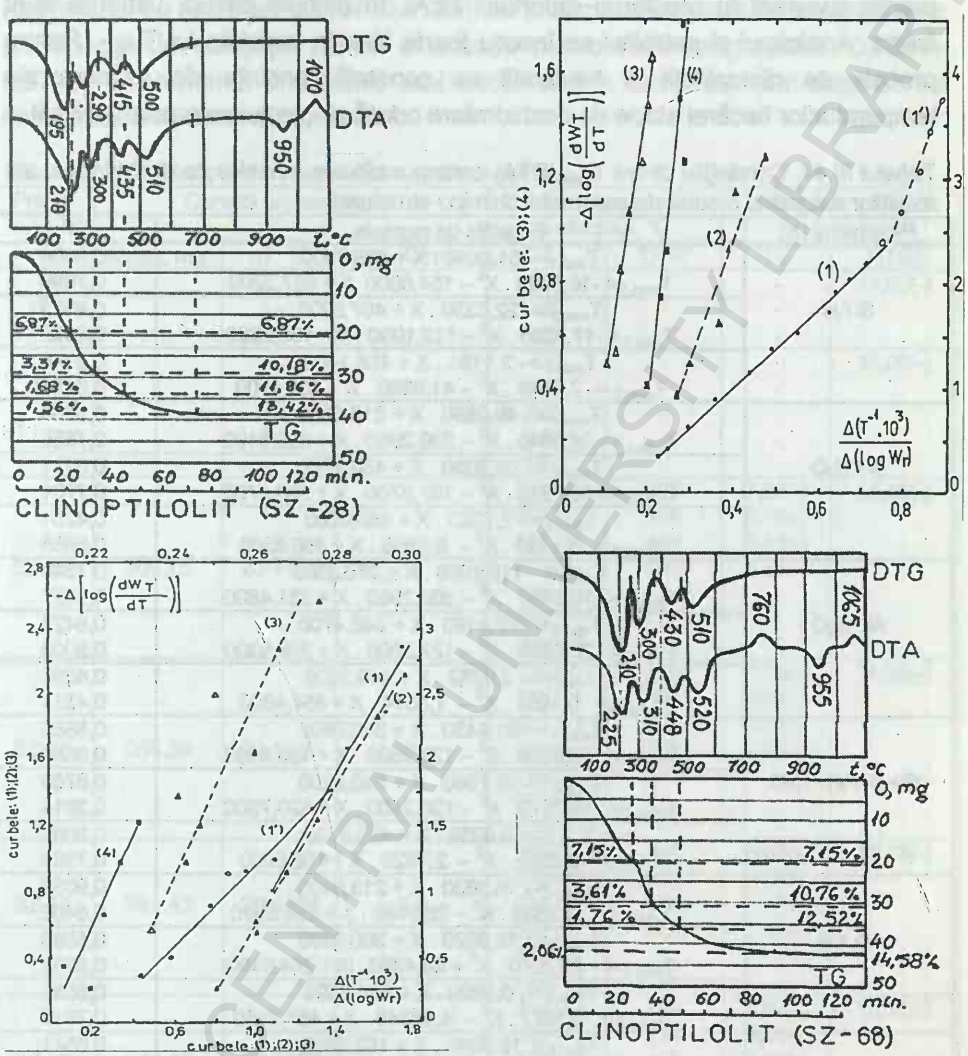


Figura III.61. Analiza termică a clinoptilolitului - derivatogramele şi diagramele Freeman-Carroll pentru probele SZ-28 şi SZ-68 (aparatura şi condiţii de lucru – *tabelul III.35*).

În cazul procesului de deshidratare, temperaturile maxime corespunzătoare fiecărei etape a procesului prezintă tendinţe diferite în funcţie de valorile raportului Si / Al (*figurile III.59; 60*). Astfel, $T_{max.1}$ şi $T_{max.2}$ evoluează descrescător la creşterea raportului Si:Al, în primul caz după o lege de ordinul II, iar în al doilea caz dependenţa fiind, cel mai probabil, liniară. Analcimul şi natrolitul nu se înscriu în aceste corelaţii. $T_{max.3}$ evidenţiază o tendinţă crescătoare slabă, iar $T_{max.4}$ este

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

practic invariant la creşterea raportului Si:Al. În ambele cazuri, variaţiile sunt liniare. Analcimul şi natrolitul se înscriu foarte bine în variaţiile lui $T_{max.3}$. Pentru probele de clinoptilolit şi heulandit se constată tendinţe de scădere ale temperaturilor fiecărei etape de deshidratare odată cu creşterea raportului Si:Al.

Tabelul III.44. Corelaţiile dintre T_{max} (DTA) corespunzătoare etapelor de deshidratare ale zeoliţilor naturali şi o serie de parametrii chimico-structurali.

Parametrul (X)	Ecuaţiile de regresie	R^2
Si / Al	$T_{max.1} = -51,0840 \cdot X + 426,7400$	0,5506
	$T_{max.1} = -16,8760 \cdot X^2 - 154,6000 \cdot X + 557,3200$	0,7099
	$T_{max.2} = -22,0330 \cdot X + 407,9200$	0,6503
	$T_{max.2} = -17,5360 \cdot X^2 - 112,1000 \cdot X + 135,2200$	0,6082
	$T_{max.3} = -3,1191 \cdot X + 456,1400$	0,3146
	$T_{max.3} = -7,5446 \cdot X^2 - 41,9380 \cdot X + 401,1700$	0,6454
Si / H_2O	$T_{max.1} = -49,0560 \cdot X + 319,0500$	0,5364
	$T_{max.1} = -38,0840 \cdot X^2 - 230,2900 \cdot X + 525,6100$	0,7656
	$T_{max.2} = -50,3030 \cdot X + 434,9700$	0,6271
	$T_{max.2} = -30,7350 \cdot X^2 - 197,6700 \cdot X + 588,4700$	0,7731
	$T_{max.3} = -2,7333 \cdot X + 453,6800$	0,4251
	$T_{max.3} = 1,1124 \cdot X^2 - 6,6858 \cdot X + 460,8300$	0,6688
Al / H_2O	$T_{max.1} = -115,2000 \cdot X + 270,3300$	0,7340
	$T_{max.1} = 78,3760 \cdot X^2 - 302,2900 \cdot X + 331,4800$	0,5527
	$T_{max.2} = -77,1190 \cdot X + 346,4700$	0,6422
	$T_{max.2} = 26,6560 \cdot X^2 - 127,3000 \cdot X + 358,9300$	0,5003
	$T_{max.3} = -3,0262 \cdot X + 449,2800$	0,4095
	$T_{max.3} = 0,1051 \cdot X^2 - 1,8314 \cdot X + 454,4600$	0,4311
(Si+Al+Fe) / H_2O	$T_{max.1} = -51,4430 \cdot X + 340,0600$	0,8686
	$T_{max.1} = 13,0520 \cdot X^2 - 127,9500 \cdot X + 420,8000$	0,8636
	$T_{max.2} = -86,7960 \cdot X + 530,9200$	0,6760
	$T_{max.2} = 16,7970 \cdot X^2 - 136,2400 \cdot X + 520,7300$	0,3914
	$T_{max.3} = -0,9239 \cdot X + 456,5300$	0,9095
	$T_{max.3} = 0,3565 \cdot X^2 - 2,7926 \cdot X + 456,5000$	0,7360
Na + K	$T_{max.1} = -16,3630 \cdot X + 213,5400$	0,9088
	$T_{max.1} = 1,2330 \cdot X^2 - 25,9460 \cdot X + 250,5900$	0,8406
	$T_{max.2} = -18,8920 \cdot X + 360,3300$	0,6586
	$T_{max.2} = -23,2270 \cdot X^2 + 90,4380 \cdot X + 254,6100$	0,8208
	$T_{max.3} = -0,0009 \cdot X + 454,0500$	0,8588
	$T_{max.3} = 0,1877 \cdot X^2 - 4,49346 \cdot X + 467,3100$	0,7817
Ca + Mg	$T_{max.1} = 19,9940 \cdot X + 152,5800$	0,6541
	$T_{max.1} = 1,2772 \cdot X^2 - 5,4715 \cdot X + 215,5500$	0,6045
	$T_{max.2} = 12,7770 \cdot X + 265,4500$	0,4889
	$T_{max.2} = -1,0714 \cdot X^2 + 31,0410 \cdot X + 117,3900$	0,5827
	$T_{max.3} = 0,4661 \cdot X + 449,8300$	0,4320
	$T_{max.3} = -0,0001 \cdot X^2 + 0,0074 \cdot X + 453,3800$	0,7575

În tabel sunt prezentate ecuaţiile de regresie pentru corelaţii liniare şi pentru corelaţiile corespunzătoare unor curbe de ordinul II. Indicii lui $T_{max.}$ indică etapa de deshidratare. Reprezentările grafice sunt prezentate în *figura III.59*. R^2 – coeficient de regresie.

Comparativ cu rezultatele obţinute prin prelucrarea întregului set de date experimentale, variaţiile $T_{max.1} = f$ (Si:Al), în cazul heulanditului sunt liniare

(coeficienţii de regresie: 0,8407÷0,9183), iar în cazul clinoptilolitului sunt neliniare (coeficienţii de corelaţie pentru o ecuaţie polinomială de gradul II: 0,6855÷0,9722); se remarcă o scădere mai accentuată a temperaturilor etapelor de deshidratare în cazul clinoptilolitului.

Tabelul III.45. Clinoptilolit – rezultatele analizei termice.

Proba	Condiţii experimentale			Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă, %	
	$M_{probă}$, mg	ΔT, °C	w_T, °C/min	DTA	DTG	TG	Σ(TG)
1[(a)]	-	-	-	250 430 720	- - -	- - -	14,00(-)
2[(d)]	-	-	-	433 473 830 973 1073	- - - - -	- - - - -	15,00(-)
SZ-55	300,75	20-1100	9	240 (+) 317 (+) 445 (+) 520 (+) 795 (-) 995 (+) 1050 (-)	225 305 440 510 - - -	7,55(-) 3,78(-) 2,18(-) 1,94(-) - - -	15,45(-)
SZ-68	265,39	20-1100	9	225 (+) 310 (+) 448 (+) 520 (+) 760 (-) 995 (+) 1065 (-)	210 300 430 510 - - -	7,15(-) 3,61(-) 1,76(-) 2,06(-) - - -	14,58(-)
SZ-11	281,43	20-1100	8,5	200 (+) 275 (+) 420 (+) 505 (+) 960 (+) 1080 (-)	190 250 410 500 - -	5,34(-) 2,57(-) 1,31(-) 1,53(-) - -	10,75(-)
SZ-28	285,07	20-1100	8,5	218 (+) 300 (+) 435 (+) 510 (+) 950 (+) 1070 (-)	195 290 415 500 - -	6,87(-) 3,31(-) 1,68(-) 1,56(-)	13,42(-)

Notaţii – tabelul III.35. Probele: 1[(a)]Tuf de Pâglişa, jud. Cluj (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*); 2[(d)] Aidagoskogo, Azerbaijan (*M.H.Anaghieev, 1986*); SZ-55; Z-68; SZ-11şi SZ-28 (probele brute): *anexa 1*; *tabelele III.16;17*; *figurile III.61;62*. Analist: *D.Bulgariu*.

Variaţii similare cu cele discutate anterior au fost puse în evidenţă şi în funcţie de alţi parametrii: (Si+Al+Fe) / H_2O; Si / H_2O şi Al / H_2O (*figura III.59*). Variaţiile T_{max} = f(Na+K) indică, cu excepţia analcimului şi natrolitului, corelaţii

negative, cel mai probabil cu caracter liniar (coeficienţii de regresie: 0,6586÷0,9088). Tendinţele de scădere pentru $T_{max.1}$ şi $T_{max.2}$ la creşterea conţinutului de elemente alcaline sunt mai accentuate, comparativ cu $T_{max.3}$ şi $T_{max.4}$. Variaţiile T_{max}= f(Ca+Mg) indică, pentru $T_{max.1}$ şi $T_{max.2}$, corelaţii pozitive (cel mai probabil cu caracter liniar; coeficienţii de regresie: 0,4889÷0,6541), iar pentru $T_{max.3}$ şi $T_{max.4}$ corelaţii negative neliniare (coeficienţii de regresie pentru o ecuaţie polinomială de ordinul II: 0,4320÷0,7575) la creşterea conţinutului de elemente alcalino-pământoase. Tendinţele de scădere pentru $T_{max.1}$ şi $T_{max.2}$, la creşterea conţinutului de elemente alcaline, sunt mai accentuate, comparativ cu $T_{max.3}$ şi $T_{max.4}$ (*figura III.59; tabelul III.44*). Se poate remarca şi în aceste cazuri faptul că analcimul şi natrolitul constituie excepţii ale corelaţiilor studiate, iar $T_{max.3}$ şi $T_{max.4}$ sunt puţin sensibile la variaţiile parametrilor Na+K şi Ca+Mg.

Tabelul III.46. Calculul pierderilor de masă la deshidratarea probelor de clinoptilolit netratate.

Proba	Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă			
			[%, grav.] raportat la masa totală a probei		Raportat la cantitatea de apă din probă	
	DTA	DTG	TG	Σ(TG)	[%,grav.]	moli
SZ-55	240 (+)	225	7,55(-)	15,45(-)	48,8041	5,8111
	317 (+)	305	3,78(-)		24,4344	2,9093
	445 (+)	440	2,18(-)		14,0917	1,6768
	520 (+)	510	1,94(-)		12,5404	1,4931
SZ-68	225 (+)	210	7,15(-)	14,58(-)	48,8055	5,4217
	310 (+)	300	3,61(-)		24,6416	2,7374
	448 (+)	430	1,76(-)		12,0136	1,3345
	520 (+)	510	2,06(-)		14,0614	1,5620
SZ-11	200 (+)	190	5,34(-)	10,75(-)	49,7208	3,8399
	275 (+)	250	2,57(-)		23,9293	1,8480
	420 (+)	410	1,31(-)		12,1974	0,9419
	505 (+)	500	1,53(-)		14,2458	1,1001
SZ-28	218 (+)	195	6,87(-)	13,42(-)	51,0780	5,1129
	300 (+)	290	3,31(-)		24,6096	2,4634
	435 (+)	415	1,68(-)		12,4907	1,2503
	510 (+)	500	1,56(-)		11,5985	1,1609

Notaţii – *tabelul III.35. Probele*: SZ-55; SZ-68; SZ-11şi SZ-28 (brute): *anexa 1*; *tabelul III.16; 17; figurile III.61;62*. Analist: *D.Bulgariu*.

Urmărind ecuaţiile de corelaţie şi modul de distribuţie a clinoptilolitului şi heulanditului în diagramele T_{max}= f[Si/Al;(Si+Al+Fe)/H_2O;Si/H_2O;Al/H_2O;Na+K şi Ca+Mg] se constată că probele acestor doi zeoliţi se proiectează în câmpuri distincte, similare diagramelor de corelaţie dintre frecvenţele de vibraţie (simetrice şi asimetrice) şi aceiaşi parametri chimico-structurali. Observaţia nu pare a fi întâmplătoare şi lipsită de utilitate. Corelând această observaţie cu

chimismul zeoliţilor respectivi şi rezultatele studiilor comunicate de *A.Alietti* (1972), *I.Bedelean* (1972; 1983); *D.B.Howkins* (1974); *A.Alietti et al.* (1977), *I. Bedelean şi S.D.Stoici* (1984); *H.Gottardi şi E.Gali* (1985); *Y.Nakamuta* (1993) şi *S.P.Gabuda* (1993), rezultă că mineralele din grupa heulanditul, descrise în România, se înscriu foarte bine în două serii de soluţii solide.

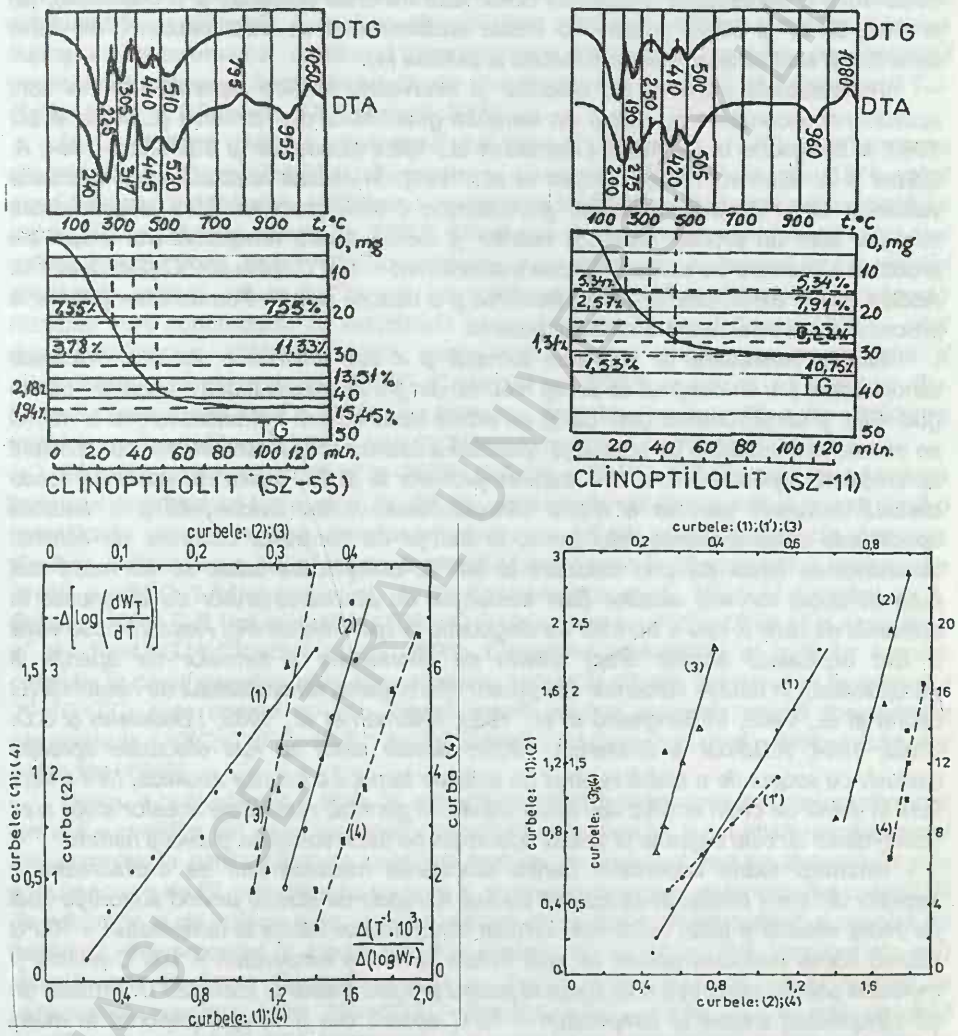


Figura III.62. Analiza termică a clinoptilolitlui - derivatogramele şi diagramele Freeman-Carroll pentru probele SZ-55 şi SZ-11 (aparatura şi condiţii de lucru – *tabelul III.35*).

DISCUŢII. *Derivatogramele clinoptilolitului din figurile III.61; 62 indică o comportare termică diferită a celor patru probe analizate: (a) probele SZ-68 şi SZ-55 prezintă 5 efecte*

endoterme şi două efecte exoterme; primele 4 efecte endoterme sunt corelate cu etapele de deshidratare; picul exoterm cu maximul la 760°C (SZ-68) şi 795°C (SZ-55), care nu apare şi la celelalte două probe de clinoptilolit, nu are deocamdată o semnificaţie precisă, fiind corelat, după diferite opinii, cu o serie de reacţii topochimice induse de deshidratare sau cu anumite procese de modificare parţială a structurii clinoptilolitului; efectul endoterm de la 955°C corespunde topirii integrale a zeolitului, iar efectul exoterm de la 1065÷1070°C corespunde cristalizării noilor faze minerale (feldspaţi şi ß-cristobalit); (b) probele SZ-11 şi SZ-28 prezintă 5 efecte endoterme şi un efect exoterm, ale căror semnificaţii sunt similare celor prezentate la punctul (a).

Temperaturile maxime ale efectelor şi intervalele termice raportate de noi sunt aparent neconcordante cu datele din literatura geochimică din România (L.Literat et al., 1983; M.Bengeanu et al., 1983; I.Roman et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A. Bărbat şi Al. Marton, 1989; L.Gagea et al., 1991). În sinteza realizată asupra tufurilor vulcanice din România, A.Bărbat şi Al.Marton (1989) precizează că deshidratarea zeoliţilor este un proces reversibil neliniar şi indică pentru clinoptilolit trei etape ale procesului, marcate pe curba DTA prin trei maxime: ~ 100°C; 100÷350°C şi 410÷520°C. Aceiaşi autori, citând diferite surse, încearcă şi o descrie calitativă cu caracter general a procesului de deshidratare a zeoliţilor naturali.

Studiile referitoare la activarea termică şi / sau chimică a tufurilor vulcanice clinoptilolitice (cu un conţinut de zeoliţi > 60 %) din perimetrele Dâbâca – Pâglişa - Stoina (jud. Cluj) şi Mirşid-Ortelec (jud. Sălaj) au arătat faptul că prin tratament termic la 400°C se elimină apa zeolitică, iar suprafaţa specifică a tufurilor creşte semnificativ concomitent cu creşterea raportului Si:Al. Prin tratarea probelor la 850°C suprafaţa specifică scade datorită distrugerii parţiale a reţelei clinoptilolitului. A fost evidenţiată şi o anumită specificitate a comportamentului termic în funcţie de conţinutul cationilor de schimb, subliniindu-se faptul că, prin calcinare la 500°C, clinoptilolitul calcic se alterează mai puternic decât formele alcaline (fapt evidenţiat de atenuarea liniilor de diagnostic în spectrele de raze X sau a benzilor de diagnostic în spectrele de IR). Această observaţie a fost exploatată analitic drept criteriu de diferenţiere a formelor de apariţie a clinoptilolitului în tufurile vulcanice sau pentru diferenţierea clinoptilolitului de heulandit (L. Literat et al., 1983; M.Bengeanu et al., 1983; I.Roman et al., 1983; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989). Aceste studii au fost efectuate aproape exclusiv cu scopul de a stabili regimul de activare termică a tufurilor zeolitice, fără a intra însă în detalii de ordin analitic sau fizico-chimic. În general, rezultatele acestor studii sunt concordante cu cele obţinute la studiul adsorbţiei pe tufuri vulcanice şi zeoliţi naturali.

Informaţii foarte importante pentru elucidarea mecanismului de deshidratare a zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit au fost furnizate de studiile privind adsorbţia apei pe zeoliţi naturali şi tufuri vulcanice. Tufurile clinoptilolitice tratate la temperaturi < 100°C adsorb numai molecule polare, iar cele tratate termic la temperaturi > 100°C adsorb şi molecule polare; adsorbţia este maximă pentru probele tratate la 350÷520°C. Probele de tuf clinoptilolitic tratate la temperaturi < 70°C absorb cca 5 % apă (raportat la masa uscată a tufului), în timp ce probele tratate la 350÷520°C absorb cca 12 % apă. Gh. Damian et al. (1983 – citat după A.Bărbat şi Al.Marton, 1989) arată că prin calcinarea tufului clinoptilolitic de Mirşid, în atmosferă normală la 350÷500°C, se elimină mai întâi apa legată fizic şi apoi apa zeolitică (ceea ce corespunde pe curba DTA unui efect endoterm cu maximul la 210°C). De obicei, se consideră că la 300°C tufurile

clinoptilolitice pierd cea mai mare cantitate din apa structurală, ceea ce determină creşterea densităţii grupelor hidroxilice superficiale.

Interpretarea rezultatelor obţinute de noi la studiul zeoliţilor prin analize termice şi corelarea lor cu datele obţinute la studiul proceselor de adsorbţie pe zeoliţi naturali şi tufuri zeolitice indică un anumit grad de reversibilitate numai pentru primele două etape ale procesului de deshidratare. Procesul global de deshidratare nu este reversibil, în sens strict. În aceste cazuri se poate vorbi de o reversibilitate ciclică, deoarece izotermele de desorbţie – absorbţie a apei pe clinoptilolit şi heulandit nu sunt simetrice şi nu se suprapun. De asemenea, cinetica şi termodinamica acestor procese, chiar dacă prezintă unele similitudini, sunt fundamental diferite (N.L.Petrova et al., 1992; K.T.Pabalan şi T.J. Griffin, 1993; R.T.Pabalan şi F.P.Bertetti, 2001).

După Gottardi (1978 - citat după A.Bărbat şi Al.Marton, 1989), deshidratarea clinoptilolitului este reversibilă şi procesul este complet la 250°C. Passaglia (1978 - citat după A.Bărbat şi Al.Marton, 1989) pune în evidenţă faptul că deshidratarea clinoptilolitului continuă şi după temperatura de 250°C. Pierderea de apă determinată la 400°C a fost estimată la cca 80 %. După 700°C deshidratarea nu este totală şi decurge fără modificări structurale majore, iar la 850°C are loc vitrificarea parţială a clinoptilolitului. Aceste rezultate sunt concordante cu rezultatele comunicate de Miura şi Kanne (1980 – citat după A.Bărbat şi Al.Marton, 1989), care indică pentru colapsarea mordenitului şi clinoptilolitului temperatura de 900°C. C.Han et al. (1993) a stabilit că structura Cu-clinoptilolitului colapsează la 500°C cu formarea unei faze metazeolitice, iar vitrificarea totală se realizează la cca 700°C. La 1000°C se formează ß-cristobalitul şi $CuAl_2O_4$.

Efectul exoterm cu maximul la 760°C (SZ-68) şi 795°C (SZ-55) nu este totdeauna semnalat la analizele termice pe zeoliţii din seria heulandit-clinoptilolit şi nu are încă o semnificaţie clară. Analizele termice efectuate pe tufurile clinoptilolitice din Armenia, Georgia şi Uzbekistan indică prezenţa acestui efect termic la temperaturi cuprinse între 610°C şi 800°C (I.A.Belytskii et al., 1972; K.S.Ahmedov et al., 1974; M.A.Kaşkai şi I.A. Babaev, 1974; G.P.Valueva, 1981; 1995; G.P.Valueva et al., 1981; 1986; M.H.Annaghiev et al., 1984; G.W.Ciciszwili et al., 1990). Caracterul ondulatoriu al curbelor termice obţinute în cazul acestor tufuri clinoptilolitice, tratate la diferite temperaturi în intervalul 20÷1000°C, este corelat cu apa legată chimic printr-o serie de reacţii topochimice observate la 170°C; 270°C; 470°C; 610°C şi 800°C (M.Cruceanu et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989).

Pentru a putea lămuri o serie de aspecte referitoare la mecanismul de transformare termică a zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit, am procedat la un studiu experimental mai complex în care, alături de analizele termice, au mai fost incluse determinări prin spectroscopie de IR, prin difracţie cu raze X, studii microscopice, determinarea capacităţii de adsorbţie şi de schimb ionic. Au fost utilizate două probe de clinoptilolit şi o probă de heulandit. S-a procedat în modul următor: probele de zeoliţi au fost transformate prin schimb ionic în forma Cu-zeolit şi apoi au fost supuse unor tratamente termice la temperaturi cuprinse între 100÷600°C (tabelul A.7-3, anexa 7). A fost urmărită modificarea capacităţii de schimb ionic şi a gradului de cristalinitate a fazelor solide la diferite valori ale temperaturii la care a fost efectuat tratamentul termic. Rezultatele experimentale obţinute au condus la următoarele observaţii: (a) capacitatea de schimb ionic scade progresiv cu creşterea temperaturii cu viteze diferite pentru cele trei probe; probele calcinate la 500°C indică pentru heulandit şi pentru proba de clinoptilolit în care

predomină formele cu calciu, capacităţi de schimb ionic mai mici şi modificări structurale mai accentuate; C.Han et al. (1993), în studiile efectuate pe o probă de tuf clinoptilolitic (cu 75÷80% zeolit), indică şi o scădere a capacităţii de complexare pentru forma metazeolitică parţial vitrificată; (b) heulanditul şi clinoptilolitul în care predomină forma cu calciu, se alterează termic mai rapid comparativ cu proba de clinoptilolit în care predomină formele alcaline; studiile microscopice şi prin DRX au arătat că, în cazul probelor încălzite la 500°C, faza solidă obţinută la deshidratarea formelor cu calciu ale zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit este amorfizată în proporţie de peste 80 %; (c) studiul microscopic, prin DRX şi IR efectuat pe fazele solide obţinute după tratamentele termice indică o anumită zonare a acestora, care este clar evidenţiată pentru probele de clinoptilolit tratate la 500°C timp de 4 ore; de asemenea, se constată o contracţie relativă a celulei elementare, ceva mai accentuată în cazul probelor în care predomină formele calcice (volumul celulei elementare variază între 2,71 $Å^3$ şi 2,43 $Å^3$).

Referitor la zonarea produşilor de transformare termică a fazelor solide rezultate din probele de clinoptilolit, se pot formula mai multe ipoteze (C.Han et al., 1993; O.G. Petrov, 1993; H.R.Karlsson, 1993; D.Bulgariu, 2002): (1) distribuţia neuniformă a formelor calcice şi alcaline ale clinoptilolitului în granulele probelor iniţiale; primele concentrate spre exterior, iar ultimele spre interiorul granulelor; datele de care dispunem în acest moment sunt insuficiente pentru a proba această ipoteză; (2) coexistenţa a două tipuri genetice de clinoptilolit: o varietate cu un conţinut mai ridicat de silice, fin granulară şi mai abundentă în care predomină formele alcaline (provenită probabil din masa fundamentală a tufului) şi o varietate asociată granulelor de sticlă vulcanică în care predomină formele cu calciu; ipoteza este susţinută de observaţiile făcute la separarea şi concentrarea zeoliţilor din tufurile vulcanice, de studiile spectrale în IR şi de studiile microscopice; rezultatele studiilor noastre, cel puţin pentru probele de zeoliţi şi tufuri zeolitice investigate, susţin cel mai bine această ipoteză; (3) zonarea datorată migrării diferenţiate a cationilor în fazele solide, cationul Ca^{2+} prin concentrarea sa la periferia granulelor indicând o capacitate de difuziune superioară cationilor metalelor alcaline; datele teoretice şi experimentale privind mecanismele de transformare termică în sistemele heterogene solid / gaz, existente în literatură, susţin suficient de bine şi această ipoteză (B.Wünderlich, 1971; G.P.Valueva, 1991; 1995; L.Stoch, 1997; N.Koga, 1997; D.L.Bish şi J.W.Carey, 2001).

Studiul variaţiei energiei de activare a procesului de deshidratare în funcţie de parametrii chimico-structurali ai probelor de zeoliţi (figurile III.59;60) a furnizat informaţii extrem de importante referitoare la mecanismele de deshidratare a zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit. Subliniem faptul că rezultatele obţinute de noi concordă satisfăcător cu cele din literatura de specialitate şi sunt consistente cu a treia ipoteză formulată anterior.

Analiza şi interpretarea datelor proprii, comparativ cu cele existente în literatură, în baza conceptului de „speciaţie intracristalină" propus de noi, a principiilor cineticii neizoterme în sisteme heterogene solid / gaz, au confirmat în bună măsură atât observaţiile şi ipotezele, cât şi mecanismele de transformare termică ale zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit formulate de noi – figura III.63. Sigur, există încă multe aspecte incomplet studiate, ceea ce face ca formulările noastre să fie susceptibile de diverse critici şi interpretări.

Pentru prima etapă de deshidratare a clinoptilolitului, conform datelor experimentale proprii, există două variante de mecanism: (1) un proces global de ordinul II şi (2) un

proces complex, rezultat din suprapunerea unui proces de difuzie şi a unui „proces chimic" (cel mai probabil de ordinul I). Valorile foarte apropiate ale energiilor de activare pentru această etapă (3,133÷4,197 kcal/mol), datele de pe curbele TG, diagramele Freeman-Carrol şi Flynn-Wall indică o probabilitate mai mare pentru al doilea mecanism în cazul probelor SZ-68; SZ-55 şi SZ-11; primul mecanism pare a fi mai adecvat pentru proba SZ-28.

În etapele II şi III ale deshidratării, probele de clinoptilolit se comportă în mod diferit. Poate fi vorba fie de o reacţie de ordinul II urmată de eliminarea „produşilor de reacţie", fie de o reacţie de ordinul III. În cazul probelor SZ-11 şi SZ-28, după cum rezultă din valorile energiilor de activare (mai mici decât în cazul primelor două probe), din diagramele Freeman-Carroll şi din diagramele de corelaţie dintre energiile de activare şi parametrii chimico-structurali, în etapa a III-a a deshidratării, este foarte probabil procesul global să fie de ordinul I.

Figura III.63. Descompunerea termică a clinoptilolitului.

Clinoptilolit cu calciu	Clinoptilolit alcalin
$(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72})$. 24 H_2O	$(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})$. 20 H_2O
- 12 H_2O ↓ ΔT (DTA) = 95÷295°C	- 10 H_2O ↓ ΔT (DTA) = 90÷270 °C
↓ $T_{max.1}$ (DTA) =225÷240°C (+)	↓ $T_{max.1}$ (DTA) = 200÷218°C (+)
$(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72})$. 12 H_2O	$(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})$. 10 H_2O
- 6 H_2O ↓ ΔT (DTA) = 250÷390 °C	- 6 H_2O ↓ ΔT (DTA) = 225÷380 °C
↓ $T_{max.2}$ (DTA) = 310÷317°C (+)	↓ $T_{max.2}$ (DTA) = 275÷300°C (+)
$(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72})$. 6 H_2O	$(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})$. 4 H_2O
- 2 H_2O ↓ ΔT (DTA) = 385÷500 °C	- 2 H_2O ↓ ΔT (DTA) = 375÷470 °C
↓ $T_{max.3}$ (DTA) = 445÷448°C (+)	↓ $T_{max.3}$ (DTA) = 420÷435°C (+)
$(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72})$. 4 H_2O	$(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})$. 2 H_2O
- 4 H_2O ↓ ΔT (DTA) = 490÷615 °C	- 2 H_2O ↓ ΔT (DTA) = 450÷570 °C
↓ $T_{max.3}$ (DTA) = 520 °C (+)	↓ $T_{max.4}$ (DTA) = 505÷510°C (+)
$(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72})$ (fază vitroasă)	$(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})$ (metazeolit)
↓	↓
Feldspat + cristobalit	$(Ca)(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})$ (fază vitroasă)
	↓
	Feldspat + cristobalit

Formulele cristalochimice au fost reprezentate în acord cu clasificarea lui *Y.Nakamuta* (1993). Cele două scheme de reacţii reprezintă cazurile limită posibile.

În etapa a IV-a a deshidratării proba SZ-68 se comportă diferit. Ordinul de reacţie zero este puţin probabil pentru o valoare aşa de mare a energiei de activare. Nu este exclusă nici posibilitatea unor erori experimentale. Însă, ţinând cont că pe curba TG se evidenţiază o scădere continuă de masă şi în această etapă, atunci pentru proba SZ-68 cel mai probabil este vorba de un proces de ordinul I. Pentru celelalte probe de clinoptilolit, ordinul de reacţie este cuprins între 2÷3. Deoarece pe curba TG pierderile de masă indicate sunt mici, este posibil ca în această etapă să intervină O_2 atmosferic (datorită temperaturilor mari şi determinărilor în atmosferă normală) prin iniţierea unor procese de activare a centrilor activi din structura fazei metazeolitice formate, fără a interveni însă în mecanismul propriu-zis al deshidratării. Calculul pierderilor de masă în

fiecare etapă a deshidratării probelor de clinoptilolit brut (tabelul III.46) şi a probelor tratate termic (tabelul III.47) susţin această interpretare.

Sintetizând datele experimentale proprii de care dispunem în acest moment, rezultă că, pentru primele trei probe (în care predomină formele alcaline ale clinoptilolitului), cel mai probabil este un mecanism prin reacţii succesive (după cum indică digramele Freeman-Carroll şi Flynn-Wall, respectiv faptul că energia de activare a procesului se modifică numai la anumite valori ale gradului de transformare). În cazul probei SZ-28 (în care predomină forma Ca-clinoptilolit şi analog probelor de heulandit) cel mai probabil pare a fi un mecanism prin reacţii paralele, fapt susţinut de modificarea continuă a energiei de activare cu gradul de transformare.

Tabelul III.47. Clinoptilolit – rezultatele analizei termice: proba SZ-55 pretratată termic.

Proba	Condiţii experimentale			Temperatura maximă a efectului, °C		Variaţia de masă, %	
	$M_{probă}$, mg	ΔT[°C]	w_T [°C/min]	DTA	DTG	TG	Σ(TG)
SZ-55/A 200°C	285,63	20-1100	9	215 315 450 525 755 955 1062	200 300 440 515 - - -	4,35(-) 3,70(-) 1,70(-) 2,11(-) - - -	11,86(-)
SZ-55/B 300°C	284,71	20-1100	9	235 325 455 530 740 950 1060	220 310 440 515 - - -	3,20(-) 1,69(-) 1,49(-) 1,27(-) - - -	7,58(-)
SZ-55/C 400°C	285,28	20-1100	9	310 460 540 715 955 1058	300 450 530 - - -	1,55(-) 1,08(-) 0,86(-) - - -	3,49(-)
SZ-55/D 500°C	285,15	20-1100	9	320 465 545 700 955 1050	305 450 530 - - -	1,41(-) 0,65(-) - - -	2,06(-)
SZ-55/E 600°C	284,89	20-1100	9	480 655 950 1040	475 - - -	1,69 - - -	1,69(-)
SZ-55/F 700°C	283,04	20-1100	9	485 950 1035	475 - -	0,42 - -	0,42(-)

Notaţii – tabelul III.34. Analist: *L.Dragomir.*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.6-3. Studiul procesului de deshidratare a zeoliţilor naturali

III.6-3.1. Strategia experimentală

Echilibrul hidratare-deshidratare a zeoliţilor naturali a constituit obiectul unui număr însemnat de studii şi cercetări, problematica în ansamblu fiind bine cunoscută atât sub aspect ştiinţific, cât şi sub aspect tehnologic (*I.A.Berger et al.,1970; I.A.Belytskii et al., 1972; L.P.Van Reeuwijik, 1974; K.S.Ahmedov et al., 1974; M.H.Annaghiev et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986; Th.Armbruster şi M.E.Günter, 1991; 1993; G.Valueva, 1981; 1991; 1995; J.W.Carey şi D.L.Bish, 1996*). Datele existente în literatură evidenţiază şi existenţa unor aspecte încă insuficient cunoscute şi în raport cu care sunt consemnate vii controverse: modificările structurale pe care procesul de deshidratare le „induce" în structurile zeoliţilor; distribuţia şi dinamica moleculelor de apă în reţelele zeolitice; rolul moleculelor de apă la stabilitatea chimică şi termică a zeoliţilor; unele aspecte legate de termodinamica, cinetica şi mecanismele proceselor de deshidratare; mecanismul şi rolul reacţiilor de la interfaţă în procesele de deshidratare – rehidratare a zeoliţilor. Unele dintre aceste probleme, care au fost abordate de noi şi în câteva studii anterioare (*D. Bulgariu, 2000; 2002*), vor constitui fondul principal al discuţiilor din acest paragraf, punând accentul numai pe aspectele strict legate de tema lucrări.

Obiectivele studiilor efectuate de noi asupra procesului de deshidratare a zeoliţilor naturali au fost: (**1**) termodinamica, cinetica şi mecanismele de deshidratare; (**2**) stabilirea unor corelaţii între parametrii cinetici ai etapelor de deshidratare şi parametrii chimico-structurali; (**3**) studiul interacţiunile specifice H_2O-carcasă aluminosilicatică; H_2O-cationi de schimb şi H_2O-H_2O.

Rezultatele obţinute din aceste studii, împreună cu datele existente în literatură, au fost utilizate ulterior în scop analitic (identificarea şi diferenţierea zeoliţilor din tufurile vulcanice; determinarea conţinutului de apă din analizele termice - date necesare recalculării formulelor cristalochimice ale zeoliţilor; analiza cantitativă a zeoliţilor din tufurile vulcanice), la evaluarea stabilităţii termodinamice a zeoliţilor şi a echilibrelor minerale în paragenezele zeolitice; interpretarea mecanismelor şi geochimiei procesului de zeolitizare. Subliniem faptul că, discuţiile din acest paragraf vor fi axate în principal pe problemele legate de cei doi zeoliţi majori din tufurile vulcanice de pe teritoriul României: clinoptilolitul şi heulanditul.

III.6-3.2. Determinări experimentale

Probele de lucru. Pentru studii detaliate, au fost utilizate 3 probe de heulandit şi 4 probe de clinoptilolit. Caracteristicile mineralogico-petrografice şi

analitice ale probelor utilizate (concentratele zeolitice) sunt prezentate în *tabelele III.16; 17;18;19*. Au fost utilizate atât probe brute, cât şi probe pretratate. Pentru studiul variaţiei energiei de activare a procesului de deshidratare în funcţie de gradul de dispersie, a fost utilizată proba de clinoptilolit SZ-11, din care au fost separate, prin sitare mecanică, un număr de 11 fracţiuni granulometrice în intervalul 0,045÷0,630 mm. Studiul comportării termice a zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit pe probe pretratate (termic şi chimic), a fost efectuat pe două probe de clinoptilolit şi o probă de heulandit (*tabelele III.45;46;47*). Pentru studiul adsorbţiei apei, au fost utilizate două probe de heulandit şi patru probe de clinoptilolit.

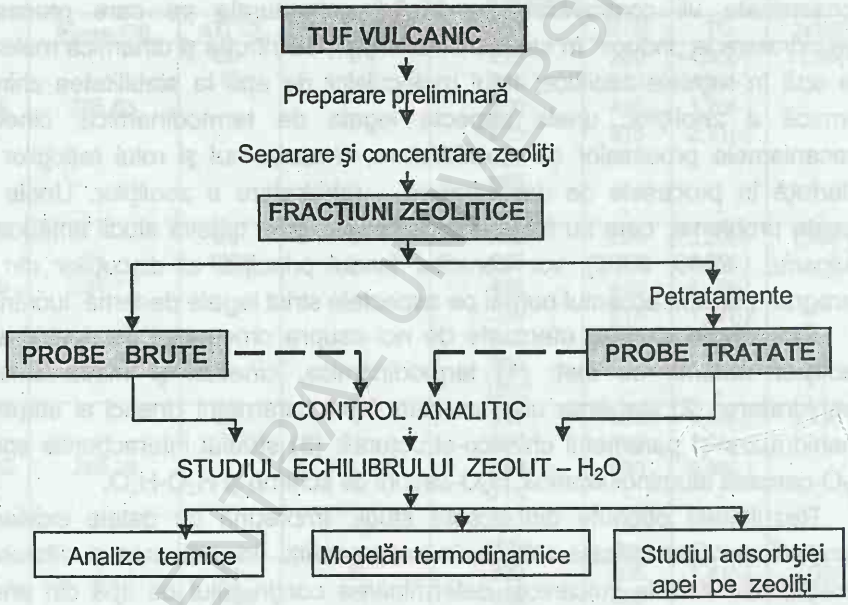


Figura III.64. Strategia experimentală utilizată la studiul echilibrului clinoptilolit (heulandit) – H_2O.

Metodologia de lucru şi aparatura. Strategia experimentală utilizată de noi (*figura III.64*) a inclus trei direcţii principale: (**1**) studiul cineticii şi termodinamicii procesului de deshidratare prin analize termice – metodologia de lucru şi aparatura: *subcapitolul III.1;* (**2**) studiul absorbţiei apei pe clinoptilolit şi heulandit – metodologia de lucru după *J.W.Carey şi D.L.Bish (1996)*; (**3**) calculul entalpiei de deshidratare din date termochimice. Atât determinările experimentale, cât şi interpretarea rezultatelor au fost efectuate după metodologiile specifice, aplicate curent în astfel de studii, descrise în literatură.

Interpretarea rezultatelor

Interpretarea cinetică a curbelor termogravimetrice. Pentru evaluarea parametrilor cinetici (ordinul de reacţie şi energia de activare) din date termogravimetrice am utilizat următoarea ecuaţie cinetică generală (*E.Segal şi D. Fătu, 1983; V.Iasac şi N.Hurduc., 1994*):

$$\frac{dW_t}{dt} = \frac{A}{a} \cdot W_r^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \qquad \text{(III.22)}$$

$$W_r = W_\infty - W_t \qquad \text{(III.23)}$$

în care: W_t – pierderea de masă la momentul „t"; W_r – cantitatea „reziduală" (netransformată) la momentul „t"; W_∞ – pierdera totală de masă; (dW_t/dt) – viteza de reacţie, mg/°C; a – parametru experimental; pentru viteze de încălzire constante are o valoare fixă; t – timpul; n – factor de neomogenitate; pentru o reacţie dată este constant şi este identificat cu ordinul de reacţie; E_a – energia de activare a procesului; R – constanta gazelor ideale; T – temperatura absolută.

Ecuaţia anterioară este valabilă numai în condiţiile în care constanta de viteză respectă o lege de tip Arrhenius. Metodele de calcul utilizate: (a) metoda diferenţială Freeman-Carroll; pentru a mări precizia, calculele au fost efectuate în raport cu valorile corespunzătoare vitezei maxime de deshidratare; (b) metoda integrală Flynn-Wall; evaluarea dependenţei dintre energia de activare şi gradul de deshidratare s-a făcut în *aproximaţia Doyle* (*E. Segal şi D. Fătu, 1983*).

Interpretarea termodinamică a curbelor DTA. Interpretările cantitative ale curbelor DTA au avut la bază principiul conform căruia, din punct de vedere termodinamic, cantitatea de căldură care acompaniază procesul de deshidratare este proporţională cu variaţia de entalpie a procesului. Ca ipoteză de lucru, s-a admis existenţa unei relaţii de directă proporţionalitate între cantitatea de căldură care acompaniază procesul de deshidratare şi suprafaţa corespunzătoare picului de pe curba DTA (*D.N.Todor, 1972; V.Isac şi N.Hurduc, 1994*) :

$$Q = M_{pr} \cdot \Delta^r H = k \cdot \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt = k \cdot A \qquad \text{(III.24)}$$

în care: Q – cantitatea de căldură; M_{pr} – masa probei; $\triangle^r H$ – variaţia entalpiei de deshidratare corespunzătoare unităţii de masă; k – factor operaţional; ΔT - semnul înregistrat pe curba DTA; t - timpul; A – suprafaţa picului de pe curba DTA corespunzător procesului de deshidratare, înregistrat în coordonatele ΔT-t între valorile de timp t_1 şi t_2, respectiv între valorile de temperatură T_1 şi T_2.

Calculele termodinamice. Pentru evaluarea entalpiilor şi entalpiilor libere Gibbs de deshidratare au fost utilizate datele termochimice şi metodele de calcul preluate din literatura de specialitate (*G.Bulah, 1974; R.A. Robie et al., 1978;*

G.P.Valueva, 1981; 1995; G.N.Anderson şi D.A.Crerar, 1993; J.W.Carey şi D.L. Bish, 1996; I.A.Kiseleva et al., 1996).

III.6-3.3. Rezultate experimentale. Discuţii

Rezultatele analizelor termice şi datele cinetice pentru etapa de deshidratare a zeoliţilor naturali studiaţi sunt prezentate sintetic în *tabelele A.7-1;2 (anexa 7)*. Datele integrale ale analizelor termice şi interpretările efectuate, pentru probele de clinoptilolit şi heulandit, sunt prezentate în tabelele şi în figurile anterioare. Între rezultatele experimentale şi interpretările noastre şi datele existente în literatura geochimică din România, există o serie de neconcordanţe. Atribuirea acestor neconcordanţe numai metodologiei de lucru, condiţiilor experimentale şi metodelor de interpretare utilizate constituie, în opinia noastră, doar un argument, nu şi o explicaţie.

Spre deosebire de alte studii (*I.Roman et al., 1983; L.Literat et al., 1983; M. Bengeanu et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M. Cruceanu et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989 etc.*) care evidenţiază existenţa a 1÷2 etape în procesele de deshidratare a clinoptilolitului şi heulanditului, metodologia de lucru utilizată de noi a permis delimitarea a patru etape de deshidratare în cazul clinoptilolitului şi a trei etape de deshidratare în cazul heulanditului. Această neconcordanţă este doar aparentă, fiind justificată atât din punct de vedere experimental, cât şi din punct de vedere teoretic. Comparativ cu rezultatele studiilor existente în literatura din străinătate, rezultatele noastre concordă satisfăcător (*I.A.Belytskii et al., 1972; L.P.Van Reeuwijik, 1974; K.S.Ahmedov et al., 1974; Th. Armbruster şi M. Günter, 1991; J.W.Carey şi D.L.Bish, 1996*).

În linii generale, valorile determinate pentru energiile de activare (1,915÷ 48,1431 kcal/mol) şi entalpiile de reacţie corespunzătoare primelor două etape de deshidratare (35÷57 kj/mol) indică faptul că, foarte probabil, în aceste etape, se elimină apa implicată în interacţiuni nespecifice (în special cea legată fizic). Pentru etapele III şi IV (şi parţial pentru etapa II), energiile de activare şi entalpiile de reacţie mai mari indică faptul că, cel mai probabil, în aceste etape sunt eliminate moleculele de apă implicate în interacţiuni specifice (apa legată chimic). Este necesară însă foarte multă prudenţă în formularea unor concluzii şi generalizări, deoarece:

(1) Pentru procesele de deshidratare, parametrii cinetici nu au o semnificaţie foarte precisă şi exactă, precum în cazul proceselor omogene. Ordinul de reacţie şi energia de activare a proceselor heterogene solid / gaz caracterizează mai degrabă un proces global la un anumit moment al transformării (la un anumit grad de transformare).

Tabelul III.48. Corelaţii între formele de „speciaţie" ale moleculelor de apă în reţelele zeoliţilor din seria heulandit - clinoptilolit şi etapele deshidratării termice.

Tip structural		Formă de speciaţie	Etapa de deshidratare			
			I	II	III	IV
Apă legată fizic	1. Adsorbită pe suprafaţă	1. H_2O	+++	+	-	-
		2. HO^-	-	++	+++	+
		3. Acvocomplecşi	+	+++	+	-
		4. Hidroxocomplecşi	-	-	+++	+
	2. Adsorbită în structură	1. H_2O	++	+++	++	-
		2. HO^-	-	+	++	+++
		3. Acvocomplecşi	-	++	+++	+
		4. Hidroxocomplecşi	-	-	++	+++
	3. Incluziuni fluide	1. H_2O	-	-	+++	+
		2. HO^-	-	-	+	+++
		3. Acvocomplecşi	-	-	+++	++
		4. Hidroxocomplecşi	-	-	+	+++
Apă de legătură (legată chimic)	1. Coordinată	1. H_2O	-	+	+++	++
		2. HO^-	-	-	+++	++
		3. H_3O^+	-	-	+++	++
	2. De structură	1. H_2O	-	+	++	+++
		2. HO^-	-	-	++	+++
		3. H_3O^+	-	-	++	+++
	3. H_2O-în punţi de hidrogen	1. H_2O	+	+	+++	-
		2. HO^-	-	-	+++	+++
	4. Zeolitică	(???)	+	+++	+++	+

Simboluri: (+) începe procesul de eliminare; (++) eliminare parţială; (+++) cea mai mare parte a procesului este inclusă în acest interval (unde se identifică şi maximul efectului termic de pe curba DTA). În această clasificare ne referim la formele de speciaţie ale apei în proba iniţială supusă analizei termice. În timpul tratamentului termic, raportul dintre formele de speciaţie se modifică în mod continuu. Sunt evidenţiate procese foarte rapide de transformare ale apei din formă moleculară (în special apa adsorbită în structură, cea legată chimic şi din punţile de hidrogen) în grupe hidroxil (hidroxocomplecşi adsorbiţi la interfaţă sau în sfera de coordinare a cationilor de schimb). În funcţie de tipul genetic şi de compoziţia chimică, în etapele II şi III ale deshidratării pot apărea atât lărgiri sau îngustări ale intervalelor termice, cât şi suprapuneri între diferite procese elementare ale mecanismului. În legătură cu apa zeolitică, problemele referitoare la nomenclatură, distribuţie şi stare energetică în reţelele zeolitice, nu sunt încă bine lămurite. Din anumite puncte de vedere, aceasta ar putea fi similară cu celelalte forme de apă legată chimic şi apa adsorbită.

(2) Majoritatea evaluărilor termodinamice şi cinetice sunt făcute în ipoteza că procesele de deshidratare ale zeoliţilor nu au caracter autocatalitic. Există însă suficiente date care infirmă această ipoteză.

(3) De obicei, apare o concurenţă între procesele chimice şi procesele fizice (difuzie, asocieri / disocieri ale speciilor chimice prin forţe fizice – electrostatic şi /

sau legături de hidrogen), însă indiferent natura procesului dominant, contribuţia procesului concurent nu poate fi neglijată.

(4) Mecanismele de deshidratare, cel puţin în cazul zeoliţilor din seria heulandit-clinioptilolit, sunt extrem de complexe, aşa cum se poate observa din diagramele Freeman-Carroll, acestea putând fi descrise doar aproximativ prin modele cinetice obişnuite.

(5) Mecanismele de deshidratare depind, într-o măsură foarte de mare, atât de condiţiile experimentale (fapt confirmat de variabilitatea relativ largă a energiilor de activare în funcţie de viteza de încălzire, cantitatea de probă şi granulaţia acesteia), cât şi de parametrii chimico-structurali ai zeoliţilor (fapt confirmat de variaţiile energiilor de activare şi ordinelor de reacţie în funcţie de valorile anumitor parametri chimico-structurali: Si:Al; Si:H_2O; Al:H_2O; Na+K; Ca+Mg etc.).

(6) Termostabilitatea zeoliţilor depinde în mod esenţial de natura, conţinutul şi modul de distribuţie a cationilor de schimb şi a moleculelor de apă în structurile zeolitice; au fost evidenţiate procese foarte rapide de transformare a apei din formă moleculară (în special apa adsorbită în structură, cea legată chimic şi din punţile de hidrogen) în grupe hidroxil (hidroxocomplecşi adsorbiţi la interfaţă sau în sfera de coordinare a cationilor de schimb), procese care au o influenţă mai mare sau mai mică asupra stabilităţii termice a structurilor zeolitice.

Sinteza datelor experimentale atât cele proprii, cât şi cele existente în literatura de specialitate, a permis conturarea unei ipoteze interesante referitoare la mecanismele limită de descompunere a zeoliţilor din seria clinoptilolit - heulandit (*D.Bulgariu, 2000; 2002*):

(1) Pentru probele de zeoliţi în care predomină formele alcaline, diagramele Freeman-Carroll indică un mecanism prin reacţii succesive, fapt susţinut şi de observaţia că energia de activare a procesului se modifică numai la anumite valori ale gradului de transformare – secvenţele probabile de transformare:

$$H_2O_{(FS\text{-}slab\ legată)} \leftrightarrows H_2O_{(FS\text{-}cvasiliberă)} \leftrightarrows H_2O_{(vapori)} \qquad (III.25)$$

(efect catalitic)

(2) În cazul probelor de zeoliţi în care predomină formele cu calciu (în special la heulandit) o probabilitate mai mare pare a să aibă un mecanism prin reacţii paralele, fapt susţinut de modificarea continuă a energiei de activare cu gradul de transformare - secvenţele probabile de transformare în acest caz sunt:

$$H_2O_{(FS\text{-}slab\ legată)} \leftrightarrows H_2O_{(FS\text{-}cvasiliberă)} \qquad (III.26\text{-}a)$$

(efect catalitic)

$$H_2O_{(FS\text{-}cvasiliberă)} + H_2O_{(FS\text{-}legat)} \leftrightarrows 2\,H_2O_{(vapori)} \qquad (III.26\text{-}b)$$

BCU IS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(*FS* - forma de speciaţie participantă la proces – *tabelul III.48*).

Abaterile de la cele două mecanisme limită pot fi cauzate de mai mulţi factori, fie de ordin experimental, fie dependenţi de caracteristicile chimico-mineralogice ale probelor studiate. În mod real, deshidratarea zeoliţilor din seria heulandit – clinoptilolit se desfăşoară cel mai probabil după mecanisme cu caracter mixt (mecanisme „hibride") rezultate din suprapunerea, în diferite cuantumuri, a celor două mecanisme limită, interferate de o serie de procese rapide de modificare continuă a distribuţiei moleculelor de apă în structura zeoliţilor. Indiscutabil, influenţa etapelor autocatalitice asupra mecanismelor de deshidratare nu poate fi neglijată.

Mecanismele propuse de noi pentru deshidratarea zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit, deşi au fundamentarea teoretică şi experimentală necesară, nu pot să explice încă toate detaliile unui proces atât de complex. De altfel, nici formularea termodinamicii procesului de hidratare / deshidratare a zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit nu este completă. Referitor la neajunsurile mecanismelor propuse, una dintre problemele care ne-a preocupat a fost găsirea unei explicaţii acceptabile la observaţia că procesul de deshidratare a heulanditului decurge în trei etape, iar deshidratarea clinoptilolitului decurge în 4 etape, cu toate că pentru ambele cazuri mecanismele de transformare sunt similare. Coroborarea datelor proprii cu cele din literatura de specialitate nu au putut da o soluţie univocă la această problemă, însă a permis formularea unor ipoteze utile din punctul nostru de vedere pentru studiile ulterioare:

(1) în cazul heulanditului, metafazele vitroase formate sincron deshidratării au probabil o activitate catalitică superioară metafazelor provenite de la probele de clinoptilolit;

(2) limitarea mobilităţii moleculelor de apă (probabil şi a cationilor de schimb) în procesele de „speciaţie intracristalină" pentru cazul structurii heulanitului;

(3) existenţa în structurile clinoptilolitului şi heulanditului a mai multor centre pentru legarea apei şi a cationilor de schimb, centre care se diferenţiază între ele prin valorile energiilor de legătură (valori cuprinse într-un domeniu relativ larg).

Într-o încercare de sinteză a datelor referitoare la deshidratarea zeoliţilor din seria clinoptilolit – heulandit (date obţinute prin diferite metode: analize termice, studii spectrale, studii calorimetrice etc.), *D.Bulgariu* (*1999; 2000; 2002*) propune termenul de *„speciaţie intracristalină a moleculelor de apă"* pentru a desemna, în sens global, dinamica moleculelor de apă în structurile zeoliţilor respectivi. În baza acestui concept, peak-urile care apar pe curbele DTA ale zeoliţilor, corespunzătoare etapelor procesului de deshidratare, pot fi corelate cu anumite

„stări" posibile ale moleculelor de apă în interiorul reţelelor zeolitice. Această ipoteză este în bună concordanţă rezultatele studiilor efectuate de *S.P.Gabuda et al.* (*1993*), prin spectroscopie de RMN şi difracţie cu neutroni, asupra localizării şi dezordinii apei în zeoliţi. Conform acestor date, cele 30 de centre de fixare a apei din celula elementară a heulanditului sunt complet „populate" cu doar 23 molecule de apă. Studiile efectuate prin spectroscopie de IR de *I.A.Berger* (*1970*), cercetările prin spectroscopie de RMN şi RES efectuate de *E.Popovici* (*1996*) şi studiile prin metode calorimetrice efectuate de *B.Hunger* (*1997*) sunt de asemenea concordante cu ipoteza „speciaţiei intracristaline a moleculelor de apă" în reţelele zeolitice.

Tabelul III.49. Caracteristicile analitice ale metodelor utilizate la determinarea clinoptilolitului din tufurile vulcanice.

Specificaţii / Metoda			CLINOPTILOLIT			
			Tuf brut[a]		Concentrat[b]	
			L.D	E_r	LD	E_r
DRX			0,75	7,00-18,45	$1,5.10^{-2}$	3,15-5,60
IR	IR-2	ν_{asim}(TO)	2,95	8,23-20,10	-	-
		ν_{sim}(TO)	3,20	4,55-13,95	-	-
		δ(TO)	6,19	6,00-19,72	-	-
		δ(H_2O)	4,70	11,63-28,60	-	-
	IR-3	ν_{asim}(TO)	1,35	5,81-14,79	0,75	4,58-8,37
		ν_{sim}(TO)	2,10	3,30-21,15		1,95-10,14
		δ(TO)	3,80	3,97-17,19		2,17-7,49
		δ(H_2O)	2,27	4,42-23,87		3,80-12,00

[a]Determinări directe pe probe de tuf. [b]Determinări pe concentratele mineralele separate din probele de tuf. L.D - limita de detecţie. [%,grav.] – pentru analize cantitative; valori medii. E_r – eroarea relativă [%]. DRX - determinări prin difracţie cu raze X. IR - determinări prin spectroscopie de IR.

În acord cu clasificarea lui *J.W.Pyper* (1985) şi cu un număr însemnat de date experimentale existente în literatură referitoare la distribuţia şi dinamica moleculelor de apă în reţelele zeolitice (*I.A.Berger, 1970; I.A.Belytskii et al., 1972; 1986; A.Alietti, 1972; L.P.Van Reeuwijk, 1974; A.Alberti şi G.Vezzalini, 1983; G.P.Valueva, 1981; 1991; Th.Armbruster şi M.Günter, 1993*), noi am propus o schemă generală de corelaţie între formele de „speciaţie" ale moleculelor de apă în reţelele zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit şi principalele etapele ale procesului de deshidratare (*tabelul III.48*). Cu toate că schema propusă de noi este consistentă cu un număr semnificativ de date experimentale şi teoretice, aceasta are însă caracter relativ. Unul dintre aspectele susceptibil de diferite critici şi interpretări îl reprezintă faptul că schema

de corelaţie se referă doar la formele de speciaţie ale apei în proba iniţială supusă analizei termice, fără a se aduce precizări referitoare la modificarea continuă a raporturilor dintre formele de speciaţie în timpul tratamentului termic.

III.6-4. Consideraţii asupra metodei

Comparativ cu celelalte metode prezentate în acest capitol, metodologia de lucru utilizată la determinarea zeoliţilor din tufurile vulcanice prin analize termice este mai laborioasă, iar precizia rezultatelor este mai mică (*tabelele III.49; 50*). Pentru a mări precizia şi acurateţea rezultatelor, datele analizelor termice sunt corelate cu rezultatele obţinute prin alte metode: analizele chimice, difracţie cu raze X, spectroscopie de absorbţie în IR şi datele furnizate de studiile termodinamice şi cinetice. În cazul paragenezelor polizeolitice, limita de detecţie a zeoliţilor prin analize termice pe probe de tuf vulcanic brut este slabă, iar precizia determinărilor este mică.

Tabelul III.50. Caracteristicile analitice ale metodelor utilizate la determinarea heulanditului din tufurile vulcanice.

Specificaţii / Metoda			HEULANDIT			
			Tuf brut[a]		Concentrat[b]	
			LD	E_r	LD	E_r
DRX			8,35	9,63-28	1,15	6,44-13,39
IR	IR-2	ν_{asim}(TO)	11,70	14,35-31,66	-	-
		ν_{sim}(TO)	9,15	10,28-23,49	-	-
		δ(TO)	13,00	18,10-33,89	-	-
		δ(H_2O)	-	-	-	-
	IR-3	ν_{asim}(TO)	4,85	6,42-25,59	2,15	5,94-15,10
		ν_{sim}(TO)	2,17	2,84-22,78		2,90-17,55
		δ(TO)	10,92	4,00-27,69		8,65-18,17
		δ(H_2O)	-	-	-	-

[a]Determinări directe pe probe de tuf. [b]Determinări pe concentratele mineralele separate din probele de tuf. L.D - limita de detecţie [%,grav.] – pentru analize cantitative; valori medii. E_r – eroarea relativă [%]. DRX - determinări prin difracţie cu raze X. IR - determinări prin spectroscopie de IR.

Determinările calitative au fost efectuate pe fracţiunile zeolitice separate din tufurile vulcanice, identificarea zeoliţilor făcându-se pe baza următoarelor criterii generale: (1) compararea cu datele obţinute pe probele etalon; (2) mecanismele specifice de descompunere termică; (3) domeniile caracteristice de stabilitate şi corelaţiile dintre termostabilitatea zeoliţilor şi valorile parametrilor chimico-structurali ai acestora; (4) corelarea datelor termice cu datele obţinute prin alte metode de investigaţii.

Criteriile utilizate de noi la determinarea zeoliţilor naturali din tufurile vulcanice au o relevanţă analitică acceptabilă, acestea fiind relativ bine fundamentate pe baza corelaţiilor dintre termostabilitatea zeoliţilor şi o serie de parametri chimico-structurali ai acestora. Prin aplicarea unor strategii experimentale mai complexe şi utilizarea concentratelor zeolitice (cu sau fără pretratamente), rezultatele analizelor termice efectuate de noi au permis atât o determinare satisfăcătoare a clinoptilolitului şi heulanditului în coprezenţă (*D. Bulgariu, 1998; 1999; 2000; 2002*), cât şi realizarea unei diferenţieri acceptabile între formele de existenţă ale clinoptilolitului din tufurile vulcanice.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV
TUFURILE VULCANICE DIN ROMÂNIA

IV.1. CARACTERISTICI GENERALE

În România, tufurile vulcanice sunt cel mai bine dezvoltate în formaţiunile Miocene şi Pliocene, acestea fiind identificate practic în toate zonele geografice ale ţării (*tabelele A.8-1;2, anexa 8*): Bazinul Transilvaniei, depresiunile intramontane, Platforma Moldovenească, Platforma Valahă, Depresiunea Getică etc. Sub aspectul extinderii şi al conţinutului de zeoliţi, tufurile vulcanice de la baza badenianului sunt cele mai importante. Cu unele excepţii, tufurile vulcanice post-badeniene sunt puţin extinse, au dimensiuni mici şi un conţinut redus de zeoliţi (*I.Mârza et al., 1970; 1975; 1988; 1991; I.Mureşan et al., 1972; I. Bedelean, 1982; R.Cosma et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; V.Brana et al., 1986; L.Matei et al., 1987; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza şi L. Voiculescu, 1991; N.Pop et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991; I.Seghedi şi Al. Szakacs, 1991*). Cele mai importante ocurenţe sunt cunoscute în Bazinul Transilvaniei, cantonate în „Orizontul Tufului de Dej", tuful de Hădăreni, tuful de Borşa-Apahida etc., de vârstă Neogenă (Badenian–Sarmaţian). Mai bine studiate au fost depozitele din jud. Cluj: perimetrul Dăbâca–Pâglişa–Stoiana; jud. Bistriţa-Năsăud: perimetrul Cepari-Liviu Rebreanu-Stoiana; jud. Sălaj: perimetrul Mirşid–Ortelec–Valea Pomilor; jud. Braşov: perimetrul Perşani –Şinca Veche; jud. Prahova: perimetrul Piatra Verde–Slănic; jud. Maramureş: perimetrul Bârsana – Ocna Şugatag ş.a. (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; V.Brana et al., 1986; A. Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza şi L.Voiculescu, 1991*). Dintre tufurile vulcanice cu un conţinut redus de zeoliţi sau nezeolitizate, mai bine studiate au fost cele din jud. Bacău: perimetrele Buhoci–Boteşti-Racova şi Nuţasca-Ruseni; jud. Botoşani: perimetrul Hudeşti; jud. Vâlcea: perimetrul Malul Alb–Ocnele Mari ş.a. (*H.Nichiforescu şi T.Nichiforescu, 1973; C.Catană et al., 1982; C.Grasu et al., 1988; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; L.Ionesi et al., 1991*).

În linii generale, orizonturile de tufuri vulcanice se caracterizează, din punct de vedere litostratigrafic, prin dispunerea alternantă de niveluri ignimbritice, tufuri de cădere şi tufuri de curgere, cu niveluri de tufuri remaniate, tufite şi roci detritice (marne tufacee, marne, gresii şi nisipuri). În funcţie de dispunerea spaţială a ariilor de sedimentare (distal sau proximal) faţă de sursa vulcanică, se pot evidenţia variaţii largi în distribuţia nivelurilor stratigrafice, rezultând astfel roci cu caracteristici structural-texturale diferite. Frecvenţa cea mai mare de apariţie o au tufurile de cădere, în general, cu o granuloclasare normală. Local se pot dezvolta depozite de curgere piroclastică de tip ignimbritic (tufuri sudate), cărora li se asociază subordonat roci cu caracter mixt sau terigene. De obicei, tufitele apar în baza orizonturilor de tufuri.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul IV.1. Principalele orizonturi de tufuri vulcanice din Bazinul Transilvaniei (după *I. Mârza et al., 1991*).

Tuf de	Vârsta geologică	Valoarea stratigrafică	Sinonim[a]	Caracteristici petrografice şi mineralogice[b]	
++GILDĂFAU ++++ +++ ++	Pleistocen mediu Romanian Dacian		Ighiş Vama Seacă	ANDEZITIC	
++BAZNA	Ponţian Panonian (meoţian)	MEOŢIAN	Somârtu[1]	ANDEZITIC	Sticlă vulcanică nealterată
++ŞINCAI	Basarabian inferior		Band; Sâmpetru de Câmpie;Rîciu; Bozed; Oarba de Mureş		
++URCA++			Grupul tufurilor de Urca	DACITIC	Zeolitizat
++SĂRMĂŞEL	Volhinian superior	VOLHINIAN SUPERIOR (Buglovian-partea finală)	Colina Iris - Cluj Napoca ; Zău	DACITIC RIODACITIC	Zeolitizat
++GHIRIŞ			Rotbav; Grînari; Jilbert	ANDEZITIC	Bentonitizat Zeolitizat
++HĂDĂRENI + + + + + + + + + + + +	Volhinian inferior		Băiţa; Gădălin; Cara; Ocna Mureş	DACITIC	Bentonitizat Zeolitizat
++BORŞA - APAHIDA	Badenian Superior	Limita BADENIAN-VOLHINIAN INFERIOR (Buglovian)	Iclod; Buneşti; Mereşti; Sînpaul	DACITIC	Zeolitizat
Σ +++DEJ+++ - - - - - - - - - - o o o o o o o	Badenian inferior				
	Ottnangian	Conglomerat bazal transgresiv	Orman; Tioc; Pâglişa; Mirşid; Chiloara; Perşani	RIODACITIC	Alterat[c] Zeolitizat

[a]Denumiri locale (tuf de: ....); [b]Tip petrografic şi forme de alterare; [c]alterat – indică: celadonitizare; silicifiere; calcitizare etc.; [1]după *D.Ciupagea, 1829.*

În ansamblu, grosimea straturilor de tuf variază sensibil de la o zonă la alta (2÷200 m), iar în cadrul aceluiaşi orizont se constată o variabilitatea relativ largă

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a grosimii secvenţelor de tuf vulcanic (0,1÷40 m). După granulometrie şi ponderea de participare a componenţilor minerali au fost separate (în raport cu frecvenţa de apariţie şi gradul de zeolitizare): tufuri vitroclastice, vitrocristaloclastice, cristalovitroclastice şi cristaloclastice, urmând – cu o frecvenţă de apariţie mai redusă şi un grad de zeolitizare mult mai mic – termenii de tranziţie de la o clasă la alta.

Pentru majoritatea tufurilor vulcanice de pe teritoriul României, în cadrul profilelor studiate, au fost descrise depozite de acumulare piroclastică, reprezentate prin: ingnimbrite, tufuri de cădere, tufuri de curgere piroclastică şi tufite. Prin compoziţia petrografică şi paragenezele minerale identificate, aceste depozite piroclastice prezintă o serie de particularităţi care nu se regăsesc de la o zonă la alta.

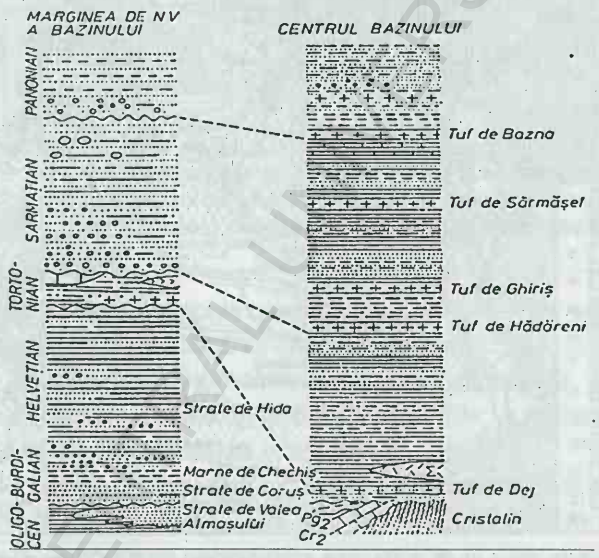


Figura IV.1. Coloana stratigrafică a Neogenului din Bazinul Transilvaniei (după diferiţi autori, reinterpretată de *V.Dragoş, 1981*).

IV.2. TUFURILE VULCANICE DIN BAZINUL TRANSILVANIEI

IV.2-1. CONSIDERAŢII GENERALE

Depozitele sedimentare badeniene inferioare ale Depresiunii Transilvaniei se caracterizează prin asocierea lor cu depozite vulcanoclastice, cunoscute sub numele de „*Complexul Tufului de Dej*". Geografic, ocurenţele de tufuri din bazinul Transilvaniei au o extindere spaţială mult mai mare (*tabelul IV.1, figura IV.2*; *tabelele A.8-1;2, anexa 8)*, începând din sud-estul zonei Perşani şi Şinca

Veche (jud. Braşov) şi continuând până în partea nord–nord-estică a zonei Dej-Beclean pe Someş-Bistriţa, toate fiind cantonate în *Complexul Tufului de Dej* (*D.Rădulescu şi R.Dimitrescu, 1982; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I. Bedelean et al., 1991; I.Mârza et al., 1991*). Multitudinea orizonturilor de tufuri vulcanice identificate în coloana depozitelor neogene din Bazinul Transilvaniei (*figurile IV.1;2* şi *tabelele A.8-1;2, anexa 8*), repartiţia generală a unora şi locală a altora, modificarea grosimii, compoziţiei chimice şi mineralogice, a structurii şi caracterelor petrografice (atât pe orizontală, cât şi pe verticală) au generat confuzii în ceea ce priveşte denumirea, localizarea şi caracterizarea tufurilor vulcanice din această zonă a ţării.

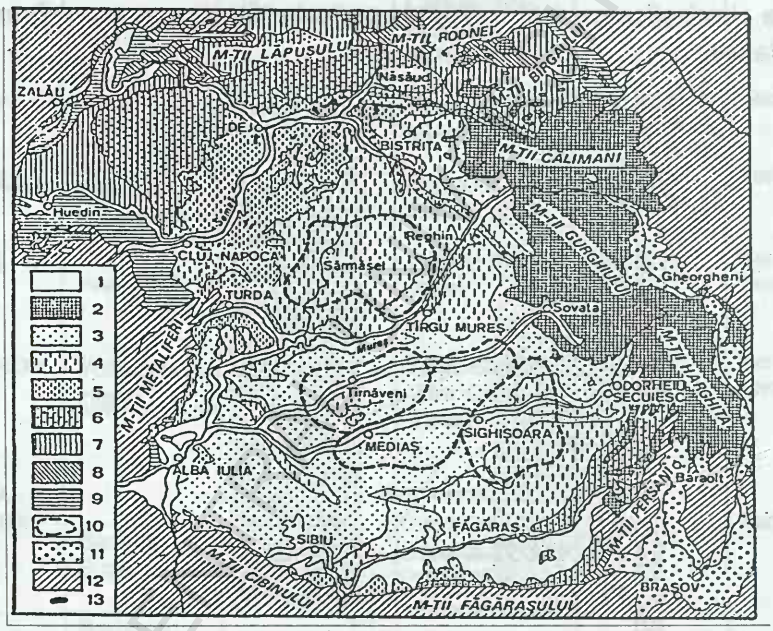


Figura IV.2. Schiţa geologică a Bazinului Transilvaniei: (1) Cuaternar; (2) Andezit; (3) Ponţian; (4) Sarmaţian; (5) Tortonian; (6) Burdigalian-Helveţian; (7) Oligocen-Acvitanian; (8) Oligocen; (9) Eocen; (10) grupe de domuri gazeifere; (11) depresiuni carpatice interne pliocene; (12) masive vechi constituind cadrul bazinului; (13) masive de sare (după *V. Dragoş, 1981*).

Pe baza vârstei geologice, a nivelului stratigrafic şi a caracterelor mineralogice şi petrografice, *I.Mârza et al.* (1991) au elaborat o sinteză asupra principalelor orizonturi de tufuri vulcanice din Bazinul Transilvanei (*tabelul IV.1*), care înlătură în mare parte ambiguităţile legate de denumire şi localizare, oferind în acelaşi timp şi o imagine asupra corelaţiilor genetice dintre aceste orizonturi de tufuri vulcanice.

Tabelul IV.2. Distribuţia tufurilor vulcanice zeolitice din Bazinul Transilvaniei în funcţie de tipul petrografic şi tipul structural.

Zona		Bazinul Transilvaniei					
Nr. aflorimente		64					
Nr. nivele de tuf [a]	Total	238					
	Ignimbrite	15					
	Tufuri de cădere	223					
Zeolitizate	Nr.	193					
	%	81,09					
Specificaţie		Total		Zeolitizate			
		Nr.	[%][b]	Nr.	[%][c]	[%][d]	[%][e]
Tip petrografic	Riolitic	59	24,78	43	18,06	72,00	22,27
	Riodacitic	126	52,94	115	48,31	91,26	59,58
	Dacitic	41	17,22	32	13,44	78,04	16,58
	Andezitic	12	5,04	3	1,26	25,00	1,55
Tip structural	Vitroclastic	84	35,29	68	28,57	80,95	35,23
	Vitrocristaloclastic	103	43,27	92	38,65	89,32	47,66
	Cristalovitroclastic	33	13,86	26	10,92	78,70	13,47
	Cristaloclastic	18	7,56	7	2,94	38,80	3,62

[a]Au fost luate în calcul numai nivele de tufuri vulcanice cu o grosime > 10 cm şi un conţinut de zeoliţi > 1 %. [%][b] – raportat la numărul total de nivele de tuf. [%][c] – raportat la numărul total de nivele de tuf. [%][d] – raportat la numărul de tufuri vulcanice de un anumit tip petrografic / structural. [%][e] – raportat la numărul total de niveluri zeolitizate. Statistica a fost întocmită pe baza datelor din literatura citată.

În afara orizonturilor principale de tufuri vulcanice, care vor fi discutate succint în acest paragraf, în Bazinul Transilvaniei mai apar numeroase alte niveluri locale de tufuri, cu dimensiuni reduse, intercalate în sedimente sarmaţiene şi panoniene (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; L.Ghergari et al., 1991; I.Mârza et al., 1991*).

Din punct de vedere petrografic (*tabelele IV.2;3*), orizonturile din Complexul Tufului de Dej sunt de tip dacitic şi / sau riolitic (cele mai multe), riolitic şi andezitic (mai rar). Sub aspect petrografic, mineralogic şi chimic (*tabelele IV.5;6;7;8;9*; *tabelul A.8-1;3,anexa 8*) se remarcă predominanţa caracterului riodacitic, cu tendinţe de tranziţie spre andezitic în partea vestică a depresiunii şi spre partea superioară a depozitelor (*I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*).

Majoritatea tufurilor din Bazinul Transilvaniei sunt zeolitizate şi prezintă grade avansate de alterare: silicifiere, calcitizare, argilizare, bentonitizare, celadonitizare etc. (*tabelele IV.2;3;4;5;6;7;8*), ultima constituind o caracteristică exclusivă a tufului de Dej (*I.Bedelean, 1981*). Orizonturile vitroclastice fine şi medii au, de regulă, un conţinut mai mare de zeoliţi decât orizonturile grosiere, zeoliţii fiind prezenţi sub formă de cristale micronice diseminate în masa rocii. Zeolitul dominant cantitativ este clinoptilolitul, care apare aproape fără excepţie,

în toate tufurile zeolitizate. Subordonat au mai fost identificaţi următorii zeoliţi: mordenit, laumontit, analcim, chabazit şi heulandit; de regulă, aceşti zeoliţi apar în orizonturile medii ale tufurilor (*I.Bedelean, 1981; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

Tabelul IV.3. Distribuţia tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei în funcţie de tipul petrografic şi de tipul structural.

Zona		Bazinul Transilvaniei							
Nr. de aflorimente		64							
Nr. nivele tuf [a]	Total	238							
	Ignimbrite	15							
	Tufuri de cădere	223							
Zeolitizate	Nr.	193							
	%	81,09							
Specificaţie		Tip structural							
		V		VC		CV		C	
		Nr.	[%][b]	Nr.	[%][b]	Nr.	[%][b]	Nr.	[%][b]
Tip petrografic	Riolitic	33	55,93	17	28,81	6	10,16	3	5,08
	Riodacitic	46	36,50	65	51,58	12	9,52	3	2,38
	Dacitic	5	12,19	17	41,46	14	34,14	5	12,19
	Andezitic	0	0	4	33,33	1	8,33	7	58,33

Notaţii: tabelul IV.2. Statistica a fost elaborată pe baza datelor din literatura citată.

IV.2-2. TUFUL DE DEJ

IV.2-2.1. Istoric. Ocurenţă

După cele mai multe surse de documentare, termenul de „*Tuf de Dej*" a fost utilizat prima dată de *F.Posepney* (1867). Ulterior *L.Majzon, Fr.Hauer* şi *G.Stache* (1869), *Fr.Posepney* (1888), *A.Koch* (1900), *Gy. Szadecszky* (1916), *L.Mrazek* şi *F.Jekelius* (1927) etc. au întreprins primele studii mai detaliate asupra acestor formaţiuni (citat după *I.Mârza et al., 1991*).

Complexul Tufului de Dej, din diferite perimetre ale Bazinului Transilvaniei, a constituit obiectul a numeroase studii, care au detaliat aspectele geologice, stratigrafice, palinologice (*I.Dumitrescu, 1951; Gr.Răileanu, 1951;1952;1955; 1956;1959; I.Atanasiu, 1953; I.Mârza, 1960;1962;1965;1970;1974; N.Şuraru, 1961; V.Moisescu şi Gh.Popescu, 1967; I.Mârza et al., 1970;1975;1988;1991; D. Ciupagea et al., 1970; E.Nicorici şi Al.Sagatovici, 1970; E.Nicorici, 1972; Gh. Popescu, 1975; L.Gábos, 1975; N.Meszaroş et al., 1977;1978;1986;1988;1991; Gh.Popescu şi Fl.Marinescu, 1978; E.Nicorici et al., 1979;1981; L.Gábos et al., 1985; L.Ghergari et al., 1991; I.Bedelean et al., 1991; I.Seghedi et al., 1991*), petrologice, mineralogice şi geochimice (*I.Atanasiu, 1953; I.Mârza, 1965;1974; I.*

Mârza şi I.Chintăoan, 1975; F.Popescu şi H.Asvadurov, 1979; I.Bedelean, 1981; R.Cosma, 1982; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; V.Brana et al., 1986; L.Matei et al., 1987; I.Mârza et al., 1988;1991; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Seghedi şi Al. Szakacs, 1991; I.Bedelean et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991). Date interesante referitoare la geologia, stratigrafia şi petrografia diferitelor regiuni în care aflorează tufuI de Dej sunt conţinute într-o serie de lucrări de sinteză asupra Bazinului Transilvaniei sau a teritoriului României (*A.Vancea, 1960; N.Oncescu, 1965; E.Saulea, 1967; D.Ciupagea et al., 1970; I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; V. Dragoş, 1982*). Procesele şi produsele alterării tufului de Dej prezintă o importanţă deosebită şi au fost studiate de un număr mare de cercetători (*I. Mârza, 1965;1974; I.Bedelean, 1981; R.Cosma, 1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; I.Mârza et al., 1985;1991; L.Matei et al., 1987; L.Ghergari et al., 1991; I. Bedelean et al., 1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*). Se remarcă procesele de zeolitizare şi celadonitizare a sticlei vulcanice, celadonitul fiind pentru prima dată evidenţiat în România în tufurile vulcanice din perimetrul Dej (valea Condor şi Pâglişa I) (*I.Mârza, 1965*). Valorificarea modernă a tufurilor vulcanice din Complexul Tufului de Dej, în diferite regiuni ale bazinului Transilvaniei şi în special cele de la Pâglişa, Dăbâca, Stoiana, Mirşid, Ortelec, Condor etc. a preocupat, de asemenea, un număr mare de cercetători (*G.Fodor, 1979; I. Calancea et al., 1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; A.Bărbat et al., 1991*).

Prin grosimea şi aria sa de extindere, tufuI de Dej este cel mai important orizont de tuf vulcanic din Bazinul Transilvaniei şi de pe teritoriul României. Se estimează că volumul de material cineritic care intră în componenţa Complexului Tufului de Dej este de cca 500 Km^3, fiind repartizat pe o suprafaţă de cca 20.000 Km^2, fără a mai considera şi alte orizonturi de tufuri care există în Bazinul Transilvaniei (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I. Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*).

Tuful de Dej aflorează discontinuu (de cele mai multe ori eroziuni accidentale) pe bordura Bazinului Transilvaniei între Colibiţa–Dej-Cluj Napoca–Mera-Ira în Nord şi Nord-Est, între Şinca Veche–Comana de Sus, Avrig – Tălmaci în Vest şi Sud-Vest, fiind localizat în Badenianul Inferior. Apariţiile tufului de Dej nu se opresc însă la limitele Bazinului Transilvaniei, acesta fiind identificat şi în majoritatea bazinelor adiacente Bazinului Transilvaniei: Şimleu (Ortelec, Mirşid, Chilioara etc.), Baia Mare (Benesat-Valea Chioarului, nivelul inferior), Maramureş (Ocna Şugatag), în Ucraina Transcarpatică, în vestul Slovaciei etc. De asemenea, corespondentul tufului de Dej a fost pus în evidenţă şi în Subcarpaţii Valahiei–regiunea Vâlcea (*I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; R.Dimitrescu*

şi D.Rădulescu, 1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; V.Brana et al., 1986; A. Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Bedelean et al., 1991; I.Mârza et al., 1991; N.Pop et al.,1991). Comparativ cu celelalte tufuri vulcanice descrise în Bazinul Transilvaniei, orizontul tufului de Dej are o grosime mult mai mare (*tabelele IV.1;4;8; figurile IV.1;3*). Grosimea maximă a tufului de Dej este înregistrată în partea de sud-est a Bazinului Transilvaniei – în defileul Oltului şi la est de localitatea Racoşul de Jos. Spre centrul bazinului şi spre limita de nord-vest, grosimea tufului scade progresiv, ajungând în perimetrul Dej la cca 30-40 m (*N. Oncescu, 1965; E.Saulea, 1967; I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; I.Mârza et al., 1991*). Pe baza studiilor geologice, petrografice şi geochimice efectuate în partea nordică a bazinului Transilvaniei, *I.Mârza şi colab.* (1991) promovează noţiunea de „*centura nordică a tufului de Dej*", definită prin complexul piroclastic care aflorează cu discontinuitate erozională între Colibiţa (Est) şi Mera (Vest), pe o distanţă de cca 200 Km. În cuprinsul acesteia s-a diferenţiat „segmentul estic": Colibiţa – Dej şi „segmentul vestic": Dej – Mera, considerând ca punct de convergenţă eruptivul de la Ciceu.

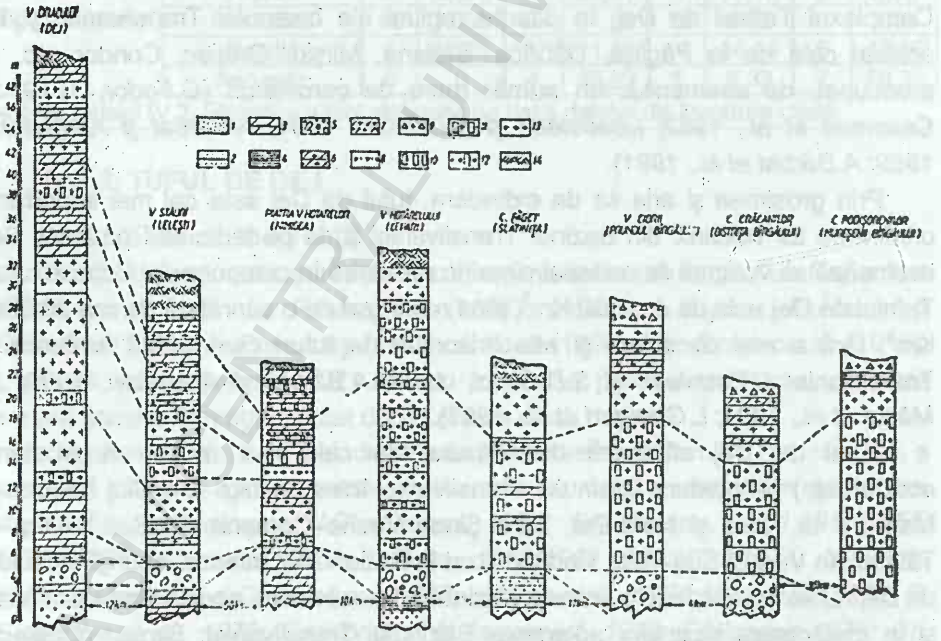


Figura IV.3. Coloanele litologice pentru orizontul tufului de Dej din regiunea Ciceu–Corabia–Colibiţa, raportat la coloana clasică de la Dej (Rîpa Dracului). Legendă: (1) nisip; (2) gresie; (3) marne; (4) argile; (5) conglomerate; (6) marne tufacee; (7) tufite marnoase; (8) gresii tufacee; (9) aglomerate vulcanice; (10) tuf cristaloclastic; (11) tuf cristalovitroclastic; (12) tuf vitrocristaloclastic; (13) tuf vitroclastic; (14) sol (*I.Mârza et al., 1991*).

În regiunea nord-vestică a bazinului Transilvaniei (Podişul Someşelor), tuful de Dej aflorează pe un spaţiu întins, fiind vizibil într-un număr relativ mare de aflorimente (deschideri naturale sau cariere; *tabelele A.8-1;2; anexa 8*). În această zonă tuful de Dej atinge grosimea maximă de cca 50 m, fiind dispus direct pe conglomeratul bazal (râul Bormotei–Vale şi Colinele Şintăului– Şoimeni) şi acoperit de un pachet de marne cu globigerine (Râpa Dracului–Dej). Coloanele litostratigrafice descrise în aflorimente sunt constituite, în majoritatea cazurilor, dintr-o alternanţă de strate având la bază un nivel grosier; urmează apoi tufurile cu granulaţie medie şi tufurile fine la partea superioară, în raport cu care s-au delimitat secvenţele vulcanoclastice. Succesiunea litostratigrafică nu are însă un caracter net (aflorimentele de la Pâglişa şi Şoimeni – succesiune tetrasecvenţială; aflorimentele de la Jichişul de Sus – Colinele, Malul şi Bobâlna – succesiune bisecvenţială) (*I.Mârza et al., 1991*). La limita vestică şi sud-vestică de aflorare în Bazinul Transilvaniei (Popeşti–Coruş–Mera–Baciu–Colina Hoia–valea Pleşca–Săcel–Petreştii de Sus–Borzeşti, jud. Cluj), tuful de Dej apare sporadic sub formă de petice neîndepărtate erozional (*V.Moisescu şi Gh. Popescu, 1967; I.Mârza et al., 1991*). În bazinul Ierei, tuful de Dej este semnalat la: Livada (valea Blaja), valea Muierău - valea Haşmaş, Cacova Ierii (dealul Moga), Ira (dealul Megheş) şi Deleni (dealul Bucel) etc. (*I.Mârza şi L.Gabos, 1970; L.Gabos, 1975; I. Mârza et al., 1991*).

În afară de aceste ocurenţe, *I.Mârza et al.* (1991) au mai semnalat prezenţa tufului de Dej la: Borzeşti (Gruiul Secării – nanofacies calcaros cu sticlă vulcanică) şi la Petreştii de Sus (Curmătura – tuf vitroclastic fin, argilizat). În direcţia NNV, tuful de Dej este bine reprezentat pe valea Seacă (versantul stâng) între Popeşti şi Coruş. O coloană litostratigrafică reprezentativă pentru zona occidentală de aflorare a tufului de Dej este vizibilă pe râul Iertătoaia (Popeşti). Grosimea maximă a tufului este înregistrată în partea răsăriteană, în colina Hoia–Cluj Napoca şi pe râul Iertătoaia (Popeşti) (*V.Moisescu şi Gh. Popescu, 1967; I. Mârza et al., 1991*). În regiunea situată geografic în partea de nord a Bazinului Transilvaniei, care constituie „centura nordică a tufului de Dej", acesta aflorează masiv în numeroase puncte pe direcţia Dej – Ciceu – Corabia – Colibiţa – Bistriţa (*tabelul IV.1*). Badenianul din această regiune, dispus în general discordant şi transgresiv peste stratele de Hida (Ottnangian), este reprezentat prin (*figurile IV.1;2;3*): conglomerate, marne, argile, evaporite, tufuri vulcanice şi curgeri ignimbritice (*I.Mârza et al., 1991; I.Seghedi şi Al. Szackacs, 1991*).

În partea estică şi sud-estică a Bazinului Transilvaniei apar de asemenea numeroase puncte de aflorare a Complexului Tufului de Dej: perimetrul Cojocna (Lepşa, Seneş, Giurgău, valea Cojocna), Sărmăşel, Ghirişul Român, Hădăreni;

Ocna Mureş, Bazna, Delenii, Tg. Mureş etc. (*A.Vancea, 1965; F.Popescu şi H. Asvadurov, 1979; I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*).

Tabelul IV.4. Grosimea tufului de Dej în segmentul estic al „centurii nordice de aflorare" Dej-Colibiţa (*I.Mârza et al., 1991*).

Adâncimea, m	Localitatea	Ocurenţa
49,50	Dej	Râpa Dracului
25,00[(a)]	Leleşti	Pârâul Stauri
14,00	Nimigea	Valea Hotarelor
30,00[(a)]	Cepari	Pârâul Hotărelul
17,00[(a)]	Slătiniţa	Dealul Făget
24,00[(a)]	Prundul Bârgăului	Valea Ciorii
16,00[(a)]	Bistriţa Bârgăului	Dealul Crăcanilor
20,00[(a)]	Mureşenii Bârgăului	Dealul Podişorenilor
14,00[(a)]	Colibiţa	Valea Bistriţei

[(a)]Coloană litostratigrafică incompletă.

În aflorimente, tufui de Dej apare destul de rar individual, fiind însoţit aproape totdeauna de celelalte orizonturi de tuf din Complexul tufului de Dej sau / şi de 1÷5 orizonturi de tufuri vulcanice cu caracter local (*M.Paucă et al., 1965; I. Mârza et al., 1991*).

IV.2-2.2. Caracterizare

Depozitele piroclastice din Complexul Tufului de Dej sunt reprezentate, în general, prin tufuri de cădere (în cele mai multe cazuri), tufuri de curgere piroclastică, ignimbrite şi tufite (*tabelele A.8-1;2, anexa 8*). Tufurile de cădere au o structură grosieră la partea inferioară cu tranziţii gradate, în general până la structură fină, la partea superioară, corespunzătoare tipurilor: vitroclastice şi vitrocristaloclastice – predominante, cristalovitroclastice şi cristaloclastice – subordonat (*tabelele IV.2;3;4;5;6,7;8, figura IV.4; tabelele A.8-1; 2, anexa 8*). Prezintă stratificaţie evidentă, au grosimi variabile şi o sortare bună. Granoclasarea normală a secvenţelor de tufuri, remarcată în majoritatea aflorimentelor, este uneori deranjată de intervenţia unor materiale mai grosiere (*I.Bedelean, 1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; V.Brana et al., 1986; I. Bedelean şi R.Avram, 1991; I.Mârza et al., 1991; I.Seghedi şi Al.Szackaks, 1991; L.Ghergari et al., 1991*).

Tufurile de curgere (curgerile piroclastice), în ansamblul lor, sunt roci grosiere cu aspect brecios, vacuolar (goluri eliptice orientate în direcţia de curgere). Din punct de vedere al compoziţiei mineralogice şi petrografice sunt mult mai heterogene decât tufurile de cădere (*I.Mârza şi I.Chintăoan,1975; I. Bedelean şi R.Avram, 1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs,1991*).

Tabelul IV.5. Compoziţia mineralogică a tufului de Dej în perimetrul Dăbâca-Pâglişa-Stoiana (jud. Cluj Napoca).

Minerale [%]		Tuf macroporos		Tuf mediu poros		Tuf microporos	
		(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
Zeoliţi[a]		32-35	29-32	50-80	60-62	35-45	40-44
Sticlă vulcanică		27-39	30-35	8-36	27-31	17-48	32-36
Cuaţ		8-10	8-12[b]	4-6	6-10[b]	6-12	6-12[b]
Feldspaţi	Ortoclazi	8-10	8-12[c]	1-1,5	1-2[c]	2-6	2-6[c]
	Potasici	4-5		1-1,5		2-6	
Biotit		3-4	3-5	1-1,5	1-3	2-6	2-6
Limonit; goethit		1-2	1-2	1-0,5	1-2	1-2	1-2
Celadonit; clorit		1-2	1-2	1-0,5	1-2	1-2	1-2
Calcit		2-3	2-3	1-10	1-2	1-18	1-2
Hornblendă		0,5-1,5	0,5-1,5	< 0,5	0,5-1	< 0,5	urme
Montmorillonit		< 0,5	<0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pirită		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Fragmente litice		< 0,5	<0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Rutil, ilmenit, apatit		urme	n.d	urme	n.d	urme	n.d
Tip petrografic		dacitic (A); dacitic / riodacitic (B)					
Alterări		zeolitizare; celadonitizare; montmorillonitizare; silicifiere; calcitizare					

(A) *A.Bărbat şi Al.Marton(1989)*; (B) *I.Bedelean şi S.D.Stoici (1984).* [a]Clinoptilolit şi heulandit. [b]Include: cuarţ, calcedonie, cristobalit. [c]Include: feldspaţii plagioclazi şi feldspaţii ortoclazi. n.d - nedeterminat.

Ignimbitele (curgerile ignimbritice) au fost semnalate cu o frecvenţă mai mare în partea nordică şi nord-vestică a bazinului Transilvaniei (Jichişul de Sus, Pâglişa, Şoimeni, Ciceu). Neck-ul inimbritic de la Jichişul de Sus – Colina Malu are o grosime de cca 30 m la bază şi cca 70 m la partea superioară, traversând şi separând primele secvenţe de tuf (*I.Mârza et al., 1991*). Roca este compactă (mai dură decât tufurile cu care apare în afloriment), cu textură micro- şi macrovacuolară. În dealul Măgura Ciceului, ignimbritele reprezintă faciesul dominant. Prezintă o sudură puternică, formează 5÷7 nivele de curgere, cu o grosime de cca 30÷50 m (*I.Mârza et al., 1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*). Ignimbritul riodacitic de la Ciceu este o rocă dură, de culoare cenuşiu-deschis (în stare proaspătă, cenuşiu-albăstrui), cu textură fluidală şi mai rar masivă, frecvent vacuolară. Vacuolele eliptice (primare şi secundare) sunt orientate în direcţia de curgere şi conţin o pulbere de culoare verde (celadonit ± zeoliţi ± minerale argiloase), rezultată în condiţii diagenetice, în care se conservă mineralele principale ale rocii (cuarţ, feldspaţi, biotit etc.).

Tufitele se prezintă sub forma unui amestec heterogen care conţine materiale cu caracter argilos sau / şi carbonatic şi materiale de natură vulcanică

(sticlă vulcanică, cristaloclaste, piatră ponce), au grosimi variabile şi o stratificaţie evidentă. Matricea acestora poate fi carbonatică-argiloasă (uneori având asociat gips fibros şi granule de zeoliţi: analcim, clinoptilolit), sau carbonatică-zeolitică (analcim, clinoptilolit) (*N.Meszaroş et al., 1991*). Cristaloclastele conţinute sunt reprezentate, de obicei, prin: feldspaţi (predominant plagioclazi) şi cuarţ, la care se mai adaugă în cantităţi mici: biotit, hornblendă (parţial susbstituită cu oxihidroxizi de fier) şi calcit.

Tabelul IV.6. Compoziţia mineralogică a tufului de Dej în diferite puncte de aflorare din Bazinul Transilvaniei (după diverşi autori).

Minerale [%]	Măcicaş, dealul Bencului (jud. Cluj)[a]			B.T.[b]	Şoimeni-Borşa - Ocna Dej[c]	Cepari-Liviu Rebreanu[d]
	Macroporos	Mediuporos	Microporos	273 probe		
Zeoliţi	55-65[1]	50-60[1]	72[1]	5-84[5] 23-90[6]	n.i	30-40[1]
Sticlă vulcanică	72	73	85	72-100	70,78	30-36
Cuarţ	6-10	5-7	2	0-7	7,15	2-4
Feldspaţi	17-21[2]	13-17[2]	4-5[2]	0-20	18,44[7]	10-16[9]
Mice	1[3]	2[3]	5-7[3]	0-2[3]	3,45[8]	3-5[10]
Hornblendă	urme[4]	urme[4]	urme[4]	n.d	0,10	1-3
Limonit	urme	urme	urme	n.d	n.i	2-4[11]
Turmalină	n.i	urme	n.i	n.d	n.i	n.d
Zircon	n.i	urm	n.i	n.d	n.i	n.d
Calcit	n.i	n.i	urme	0-16	n.i	5-9
Tip structural	VC		V	-	VC	CV
Tip petrografic	dacitic			-	riodacitic	dacitic
Alterări	zeolitizare; silicifiere			-	celadonitizare; silicifiere	zeolitizare; calcitizare; argilizare

(a) *P.Răcătăianu et al.* (1991): [1]Predominant clinoptilolitul (mordenitul-urme); [2]Predomină plagioclazii (cca. 25% An.); [3]Include: muscovit şi biotit; [4]Hornblendă brună; n.i-neidentificat. (b) *R.Cosma et al.* (1981): B.T–Bazinul Transilvaniei; [5]Determinări microscopice; [6]Determinări prin spectroscopie de raze X; n.d-nedeterminat. (c) *I.Mârza* (1965); aflorimentul Borşa, partea inferioară a orizontului; tuf macroporos, vitrocristaloclastic verde: [7]din care: 10,94 % ortoclaz şi 7,50 % plagioclaz; [8]biotit; tuful mai conţine: apatit+zircon+ortit cca 0,80 %; determinări planimetrice. (d) *A.Bărbat şi Al.Marton* (1989): [9]Feldspaţi plagioclazi (ortoză < 0,1 %); [10]biotit (mice–urme); [11]Suma: limonit+ilmenit. VC – vitrocristaloclastic; V – vitroclastic; CV – cristalovitroclastic.

Compoziţia mineralogică a rocii prezintă o remarcabilă omogenitate în majoritatea aflorimentelor; principalii componenţi minerali: (1) sticla vulcanică (cca 60 %, este incoloră, alb-gălbuie sau verde deschis, microstructură fluidală şi veziculară; si-a pierdut parţial omogenitatea datorită fenomenelor de recristalizare şi alterare); (2) mineralele principale: cuarţ, ortoclaz, plagioclaz (10

÷35% An.), biotit, hornblendă etc.; (3) minerale accesorii: zircon, apatit, ortit, magnetit, ilmenit etc. (*I.Mârza şi I.Chintăoan, 1975; I.Mârza et al., 1991; I. Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*). Roca riodacitică de la Ciceu conţine o gamă variată de autolite şi xenolite: magmatice (dacitice, riodacitice, riolite perlitice, bazaltice), metamorfice (galeţi incluşi în formaţiuni sedimentare) şi roci sedimentare, care indică probabil un metamorfism termic marginal (zona cu biotit) (*I.Mârza et al., 1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*). În celelalte profile descrise în perimetrul Dej–Ciceu, ignimbritele sunt mai slab reprezentate: Valea Dosului–două nivele (unul sudat şi unul nesudat) şi Dealul Tirului–un singur nivel.

Tabelul IV.7. Compoziţia mineralogică a tufului de Dej din perimetrul Bistriţa-Bârgaie (jud. Bistriţa Năsăud) (după *I.Mârza şi I.Chintăoan, 1975*).

Minerale [%]	Susenii Bârgăului, dealul Cireşului					Cepari, pârâul Hotărelul				
	CV.1	CV.2	V.3	V.5	CV.7	CV.4	VC.5	VC.6	CV.8	CV.10
Sticlă vulcanică	60	70	90	95	20	20	63	70	34	68
Cuarţ	15	12	5	2,50	5,90	44	14	9	2	8
Plagioclazi	20	3,75	1	0,50	25	21	5	10	22	10
Ortoclazi	1	n.i	n.i	n.i	n.i	3	1	n.i	5	3
Biotit	2	8	1	n.i	12	2	1,5[a]	2,5[b]	n.i	0,30
Hornblendă[1]	1	0,50	1	1	n.i	1	1,50	1	n.i	0,20
Augit	n.i	n.i	n.i	n.i	1	n.i	n.i	n.i	1,80	n.i
Apatit	0,10	0,05	0,05	n.i	0,05	0,70	0,30	0,15	2	0,10
Zircon	0,50	0,20	0,20	0,10	0,05	0,20	0,20	0,10	0,10	n.i
Orthit	0,05	n.i	0,05	n.i	n.i	0,10	n.i	n.i	0,10	n.i
Calcit	0,80	5	0,30	0,20	1	6	n.i	6,75	28	8
Magnetit, ilmenit	n-i	0,50	0,30	0,20	1	2	n.i	n.i	5	2,40
Lapilii	n.i	n.i	n.i	n.i	2	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
Suma	100,50	100	98,90	99,50	67,00	100,0	98,50	100	100	100
Tip petrografic	riodacitic			andezitic		riodacitic		andezitic		
Alterări	celadonitizare; calcitizare					celadonitizare; calcitizare; muscovitizare				

n.i – neidentificat. Tipuri structurale: CV – cristalovitroclastic; V – vitroclastic; VC – vitrocristaloclastic. [1]Hornblendă verde. Determinări planimetrice. [a]Clorit: 13,5 %; [b]Clorit: 0,5 %; n.i. – neidentificat.

Compoziţia mineralogică a tufului de Dej este relativ bine cunoscută din lucrările anterioare (*I.Mârza, 1965; 1974; I.Bedelean, 1982*). De remarcat este compoziţia mineralogică relativ unitară pe aproape întreaga regiune a bazinului, cu importante diferenţieri cantitative în raport cu chimismul şi tipul structural al rocii (*tabelele IV.5;6;7;8, figura IV.5*). Analizele petrografice, mineralogice şi chimice ale tufurilor vulcanice din diferite perimetre ale Bazinului Transilvaniei şi interpretarea rezultatelor analitice pe diagramele QLM, TAS, K_2O-SiO_2 (*Percceillo-Taylor, 1974*), Nb-Zr (*Leat et al., 1986*), (Zr/TiO_2)-(Nb/Zr)

(*Winchester-Floyd, 1977*), K_2O-Na_2O, au indicat pentru aceste roci un caracter riolitic, riodacitic, dacitic şi subordonat andezitic (*I.Mârza, 1965; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; I.Bedelean şi R.Avram, 1991; I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*).

Tabelul IV.8. Compoziţia mineralogică a unor orizonturi de tufuri vulcanice clinoptilolitice (Complexul Tufului de Dej) din Bazinul Transilvaniei (*F.Popescu şi H.Asvadurov, 1978*).

Localizarea	Adâncimea [m]	Clinoptilolit		Minerale argiloase	Cuarţ	Feldspat	V_K	K_2O
		K-Clp	Na-Clp					
DEPOZITE TUFACEE								
Mirşid-48	0,15 - 0,25	85	-	13	2	-	32,8	1680
Tarpia	0,15 - 0,25	15	-	70	5	2	11,8	250
Jichiş	0,00 - 0,15	10	-	75	5	2	12,0	108
Bădeşti	0,00 - 0,15	15	-	70	5	2	12,9	192
Coştiui	0,18 - 0,28	50	-	15	16	4	39,8	936
Slătioara	0,09 - 0,17	85	-	-	12	-	39,8	1056
Perşani	0,00 - 0,20	5	-	50	35	6	10,9	102
Şinca Veche	0,00 - 0,20	10	-	45	35	8	10,3	90
ROCI COMPACTE								
Mirşid-47	-	95	-	-	3	-	45,6	1420
Şinca Veche	1,00 - 1,20	55	-	40	10	-	22,3	384
	3,00 - 3,20	65	-	30	10	-	-	576
	5,00 - 5,20	15	-	20	10	-	28,9	744
	8,00 - 8,20	75	-	10	5	-	-	624
Perşani	1,00 - 1,50	96	-	-	4	-	44,9	1014
	5,00 - 5,20	90	-	-	5	-	-	624
Coştiui	1,00 - 1,50	80	-	5	11	-	35,1	605
	5,00 - 5,20	84	-	5	8	-	38,5	533
Bârsana	1,00 - 1,20	-	80	10	8	-	19,9	187
	8,00 - 8,20	-	78	10	10	-	16,4	108
Viile Dej	0,50 - 0,70	-	85	-	10	-	-	-

K-Clp. – clinoptilolit în forma potasică; Na-Clp. – clinoptilolit în forma sodică; V_K – conţinutul de potasiu schimbabil, %; K_2O – accesibil, mg. Analiză semicantitativă prin difracţie cu raze X.

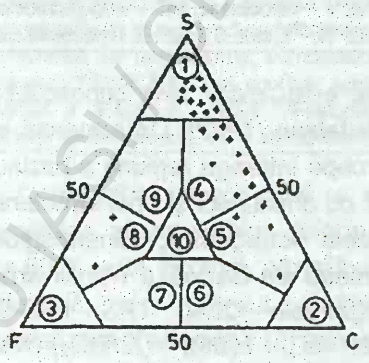


Figura IV.4. Repartiţia tufurilor vulcanice cu clinoptilolit din perimetrul Pîglişa (jud. Cluj); S – sticlă vulcanică; C – cristaloclaste; F – fragmente litice (*I. Bedelean şi S.D. Stoici, 1984*).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Analizele chimice globale şi interpretările mineralogico-petrografice încadrează (în cea mai mare parte) tufurile vulcanice din Bazinul Transivaniei în categoria dacitelor şi riodacitelor (*I.Bedelean,1982*). Parageneza mineralogică standard corespunde, în majoritatea cazurilor, unui riodacit şi conţine: cuarţ, plagioclaz, (oligoclaz–andezin), sanidină, hornblendă, biotit şi minerale accesorii: apatit, zircon, ortit (minerale tipomorfe), minerale opace (*I.Bedelean şi R.Avram, 1991; I.Mârza et al., 1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*). În linii generale, tufurile vulcanice din Bazinul Transilvaniei au predominant caracter riodacitic, remarcându-se o tendinţă de trecere spre caracterul andezitic în perimetrele din partea nord-vestică ale depresiunii şi spre nivelurile superioare ale depozitelor. Această particularitate este evidenţiată în perimetrele Dej–Cluj Napoca şi Dej–Ciceu–Bistriţa, unde apare clar superpoziţia spaţială a două parageneze distincte, riolitică şi andezitică (*I.Mârza et al., 1991*). În opinia celor mai mulţi cercetători, cauza acestei variaţii ar putea fi modificarea temporară a chimismului magmei care a alimentat vulcanismul corespunzător tufului de Dej din această parte a bazinului şi apariţia succesivă de centre vulcanice de-a lungul fracturii crustale G.9 (*I.Mârza et al., 1991*).

Parageneza andezitică este caracterizată mineralogic prin: plagioclazi (oligoclaz–andezin bazic), cuarţ, ortoclaz (rar), piroxeni şi hornblendă (sporadic); minerale accesorii: apatit şi zircon.

Parageneza riodacitică este caracterizată mineralogic prin: plagioclazi (oligoclaz – andezin acid), ortoclaz, biotit, hornblendă verde şi brună; ortit, apatit şi zircon – minerale accesorii. Ca sursă, parageneza riodacitică este corelată cu structura vulcanică de la Ciceu. Continuitatea magmatică şi similitudinea compoziţiei mineralogice între structura vulcanică de la Ciceu şi depozitele de tufuri vulcanice din perimetrul Dej poate fi urmărită în aproape toate aflorimentele din depozitele cineritice, excepţie făcând zona Cepari – Bârgaie, unde, la partea superioară a coloanei de piroclaste, s-a evidenţiat o paragenză andezitică, generată probabil de o structură vulcanică localizată în zona Cepari (*I.Mârza şi I. Chintăoan, 1975; I.Mârza et al., 1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*).

IV.2-2.3. Procese de alterare

Culoarea verde caracteristică a depozitelor vulcanoclastice din Bazinul Transilvaniei este rezultatul unor procese de transformare secundară al cărei suport principal a fost sticla vulcanică (hialoclaste şi piatră ponce) (*I.Mârza, 1965; 1974; I.Bedelean, 1981; R.Cosma et al., 1981; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; I. Mârza et al., 1985; 1991; L.Ghergari et al., 1991*). Se apreciază că apa marină a fost principalul factor care a favorizat procesele de halmiroliză – diageneză, ceea

ce sugerează că depozitele piroclastice (inclusiv ignimbritele) s-au acumulat iniţial în mediu acvatic. Condiţiile de sedimentare a tufului de Dej manifestă anumite particularităţi care nu sunt regăsite de la o zonă la alta în Bazinul Transilvaniei şi cu atât mai puţin în zonele de apariţie a tufului, adiacente acestui bazin. Acestea sunt subliniate de nivelul conglomeratic cu matrice tufacee, dispuse la baza secvenţelor în etapele de sedimentare, ceea ce indică un regim de depozit marcat de instabilitatea mediului tectono – vulcanic regional, de ape puţin adânci şi sugerează o ridicare continuă a fundului marin.

Procesele de alterare evidenţiate în cadrul tufului de Dej în perimetrele de aflorare din Bazinul Transilvaniei sunt (*I.Mârza, 1965; 1974; I.Bedelean, 1981; R. Cosma et al., 1981; I.Mârza et al., 1991; L. Ghergari et al., 1991*):

1. *Zeolitizarea:* apare aproape invariant în orizonturile tufului de Dej, cu intensităţi şi extinderi diferite în funcţie de tipul structural, tipul petrografic şi chimismul lor (*tabelele IV.1-8; anexa 8 - tabelele A.8-1/4*). Se consideră că zeolitizarea s-a declanşat în condiţii halmirolitice, din primele momente ale acumulării materialului cineritic. Ulterior, procesul a evoluat în condiţii diagenetice şi supergene. Trebuie subliniat faptul că, în opinia celor mai mulţi cercetători, rolul proceselor supergene la formarea paragenezelor zeolitice este nesemnificativ. Zeolitul care apare constant în orizonturile tufului de Dej este *clinoptilolitul* (în special în forma potasică şi calcică-potasică), alături de care mai pot să apară: *heulandit*, *mordenit* şi *analcim*, iar sporadic a fost citată prezenţa *natrolitului* şi *laumontitului*. Asociaţiile zeolitice identificate în cadrul tufului de Dej din Bazinul Transilvaniei sunt: (clinoptilolit), (clinoptilolit, mordenit), (clinoptilolit, montmorillonit), (clinoptilolit, mordenit, montmorillonit), (clinoptilolit, celadonit), (clinoptilolit, mordenit, celadonit), (analcim), (analcim, montmorillonit / clorit), (analcim, montmorillonit / clorit, celadonit) (*I.Bedelean, 1982; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*). De obicei, zeolitizarea este mai bine dezvoltată în orizonturile vitroclastice şi vitrocristaloclastice, fine şi mediu granulare (*tabelele IV.2;3*). Din punct de vedere petrografic, mai intens zeolitizate apar tufurile riodacitice, riolitice şi dacitice. Există însă şi o diferenţiere care ţine cont de particularităţile mediului în care s-a realizat depunerea materialului cineritic (*I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*).

2. *Calcitizarea:* a fost evidenţiată mai rar, cu o extindere mică în cadrul orizonturilor cineritice. Este un proces caracteristic tufurilor vulcanice din Bazinul Şimleului şi mai puţin caracteristic tufurilor din Bazinul Transilvaniei; în ultimul caz apare mai dezvoltat în tuful de Borşa - Apahida şi tuful de Hădăreni (*tabelele IV.5;6;7;8*). De cele mai multe ori, procesul se traduce prin substituţia parţială sau totală a fragmentelor de sticlă vulcanică (Popeşti – jud. Cluj); uneori se pot

forma concreţiuni calcaroase în masa tufului (perimetrul Apahida – jud. Cluj). Calcitul, ca produs autigen sau diagenetic, se dispune sub formă de plaje pe fragmentele de vitroclaste sau substituie fragmentele de minerale, fiind frecvent asociat cu benzile de zeoliţi (*I.Mârza, 1965; I.Bedelean, 1982; L.Ghergari et al., 1991; I.Mârza et al., 1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*).

3. Argilizarea: ca intensitate şi extindere este cel mai important proces de alterare care se dezvoltă la nivelul tufurilor din Bazinul Transilvaniei. În funcţie de natura chimico-mineralogică a tufurilor şi condiţiile fizico-chimice în care a evoluat acesta, se poate manifesta sub următoarele forme:

(a) *Bentonitizare:* cu o frecvenţă mai mare de apariţie în cadrul nivelurilor vitroclastice şi vitrocristaloclastice, fiind caracteristică orizonturilor de tufuri dezvoltate în apropierea depozitelor de sare (Popeşti, Pietreşti, Borşa, Apahida, Cojocna, Ocna Mureş). Bentonitizarea se dezvoltă preferenţial în cadrul nivelurilor fine şi mediu-granulare. Un caz particular îl constituie bentonitizarea tufurilor marnoase (Cojocna şi Ocna Mureş) şi a galeţilor vitroşi de natură riolitică din conglomeratele stratelor de Hida.

(b) *Smectitizarea:* apare ceva mai rar în orizonturile tufului de Dej din Bazinul Transilvaniei, fiind o caracteristică a tufurilor din bazinele intramontane adiacente acestuia (Zarand, Mehadia-Caransebeş) (*tabelele IV.12;13;14*). În linii generale, argilizarea scade ca intensitate odată cu adâncimea pentru cazul depozitelor care au la bază marne puţin permeabile şi prezintă o evoluţie oscilatorie (sub aspectul conţinutului de minerale argiloase) în cazul depozitelor plasate pe conglomerate sau nisipuri. Dintre asociaţiile de minerale identificate în fracţiunile argiloase (<2 μm), în cadrul tufului de Dej din Bazinul Transilvaniei, frecvenţa cea mai mare o au următoarele: montmorillonit, montmorillonit / clorit, clinoptilolit, mordenit, heulandit, calcit şi asociaţia montmorillonit, montmorillonit / clorit, clinoptilolit, mordenit, celadonit, calcit *(I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; L. Ghergari et al., 1991*). Argilizarea se dezvoltă în special pe seama sticlei vulcanice, însă au mai fost puse în evidenţă argilizări incipiente sau parţiale ale feldspaţilor potasici în cazul tufurilor grosiere (feldspaţii plagioclazi sunt afectaţi preferenţial de procese de sericitizare) şi al altor cristaloclaste din componenţa tufurilor (*L.Ghergari et al., 1991*).

4. Silicifierea: este prezentă în mod constant şi se manifestă, în general, prin substituţia sticlei vulcanice prin opal, calcedonie şi cuarţ criptocristalin. În opinia noastră, silicifierea tufului de Dej apare asociată proceselor de zeolitizare, argilizare şi celadonitizare şi conduce la depunerea excesului de silice, sub formă de noduli în masa tufului sau impregnaţii în rocă, de obicei în nivelurile marnoase, observaţie concordantă cu rezultatele studiilor mineralogico-

petrografice (*L.Ghergari et al., 1991; I.Mârza et al., 1991; I.Seghedi şi Al. Szakacs, 1991*).

5. Celadonitizarea: apare ca un proces caracteristic tufului de Dej, prezenţa sa fiind vizibilă macroscopic prin culoarea verde (diferite nuanţe) caracteristică pe care celadonitul o imprimă tufurilor. În cele mai multe cazuri, celadonitul apare asociat cu zeoliţi, în special cu clinoptilolit şi heulandit. Celadonitizarea avansată a tufului de Dej ar putea fi o consecinţă a compoziţiei sale chimico-mineralogice, deoarece celadonitul apare extrem de rar în ocurenţele din „centura nordică a tufului de Dej", în ocurenţele din perimetrele Perşani – Racoş, din Bazinul Şimleului, Bazinul Maramureş şi perimetrul Râmnicul Vâlcea şi nu a fost semnalată prezenţa sa în alte orizonturi de tufuri vulcanice din România. Dezvoltarea intensă a celadonitului în orizonturile de tufuri situate în zonele salifere ale Bazinului Transilvaniei, sau din alte regiunii ale ţării (Dej, Coştiui, Ocnele Mari, Perşani etc.), presupune existenţa unor corelaţii genetice între procesul de celadonitizare şi depozitele de sare (*L.Ghergari et al., 1991*), corelaţii insuficient cunoscute deocamdată.

Procesele de alterare discutate anterior afectează practic toate orizonturile tufului de Dej, cel mai frecvent argilizarea şi zeolitizarea, şi, într-o măsură mai mică, silicifierea şi calcitizarea. Specific acestui tuf vulcanic este zeolitizarea relativ intensă şi celadonitizarea.

IV.2-3. TUFUL DE BORŞA - APAHIDA

IV.2-3.1. Istoric. Ocurenţă

Primul studiul geologic asupra tufului de Borşa-Apahida aparţine lui *A.Koch* (1900). Prezenţa acestui tuf vulcanic în coloana litostratigrafică a Neogenului din Bazinul Transilvaniei a fost semnalată în câteva lucrări de *I.Gal*; *K.Papp*; *L.Mrazec; I.Popescu-Voiteşti* ş.a. (după *I.Mârza et al., 1991*). Ulterior, tuful de Borşa-Apahida a fost studiat sub aspect geologic şi stratigrafic de *Jekelius* (1927), *A.Vancea* (1923), *D.Ciupagea* (1935). Primele studii geologice şi stratigrafice mai ample asupra acestui tuf vulcanic au fost efectuate de *L.Majzon* (1950) şi *Gr.Răileanu* (1951;1952;1955;1956;1959). După datele lui *Gr.Răileanu*, tuful de Borşa-Apahida este situat la limita dintre Badenian şi Buglovian (Volhynian inferior). Aceeaşi vârstă stratigrafică a fost atribuită ulterior şi de *D. Ciupagea* (1979).

Din punct de vedere petrografic, mineralogic şi geochimic, tuful de Borşa-Apahida a fost puţin studiat, informaţiile existente în literatură fiind sumare şi inconsistente. De dată mai recentă amintim studiile efectuate de *N.Meszaroş* şi *V.Moisescu* (1991) şi studiile geologice, petrografice şi mineralogice complexe şi

detaliate efectuate de *L.Ghergari et al.* (1991) şi *I.Mârza et al.* (1991) în regiunea Dej–Cluj Napoca, perimetrele Cojocna şi Borşa.

Tuful de Borşa-Apahida aflorează în partea vestică a bazinului Transilvaniei atât la nord de valea Someşului Mic (perimetrele Valea Mocanu, Lujerdu, Lunei, Borşa, Feiurdului, Calda etc.), cât şi la sud de aceasta (perimetrele Valea Săcăiala, Iclodului Mic, pârâul Ghireşului, valea Cojocna, pârâul Dezmir, Sărata etc. (*tabelele IV.1;8;*) (*A.Vancea, 1960; I.Mârza şi N.Meszaroş, 1991; N. Meszaroş şi N.Şuraru, 1991; N.Meszaroş şi V.Moisescu, 1991; I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*). Perimetre clasice de aflorare au fost relativ bine descrise la Borşa (pârâul Beşteri) (*I.Mârza et al., 1991*) şi Cojocna (dealurile Lepşa, Ciungu, Seneş) (*L.Ghergari et al., 1991*), unde tuful de Borşa - Apahida apare la zi împreună cu alte orizonturi principale de tufuri vulcanice din Bazinul Transilvaniei (tuful de Dej, de Ghiriş, de Hădăreni şi de Sărmăşel) şi câteva orizonturi locale de tuf (*figurile IV.1;3*).

IV.2-3.2. Caracterizare

În aflorimente, tuful de Borşa-Apahida are o grosime de 4÷6 m, fiind dispus peste depozite de marne, gresii, marne tufacee cu aspect concreţionar. În ansamblu, orizontul tufului de Borşa-Apahida este constituit dintr-un pachet de tufuri stratificate (3÷6 nivele), cu granuloclasare normală, intercalate cu marne, tufite şi marne tufitice. De obicei, apare bisecvenţial, fiecare secvenţă constând dintr-o alternanţă de tufuri cristalovitroclastice şi vitroclastice. Cu caracter local (Borşa – pârâul Beşteri) la partea superioară a orizontului pot să apară intercalaţii de curgere submarină (tuf heterogen sub aspectul granulometriei şi compoziţiei mineralogice), în care cristaloclastele şi microlitoclastele au o repartiţie dezordonată. Vitro- şi cristaloclastele, constituind cca 83÷97 % din rocă, sunt reprezentate prin: sticlă vulcanică (cu urme evidente de alterare: argilizare, zeolitizare, silicifiere), cuarţ, ortoclaz, plagioclaz (andezin), biotit (parţial cloritizat şi / sau deferizat), hornblendă, apatit, zircon, magnetit şi titanit. Epiclastele sunt reprezentate prin: cuarţ (cu extincţie ondulatorie), feldspat (plagioclaz şi ortoclaz metamorfic şi pegmatitic), granat, epidot, muscovit, turmalină (apare sporadic în aflorimentele de la Cojocna; tuful vitroclastic, secvenţa 1) (*I.Mârza et al., 1991; L. Ghergari et al.,1991*). Litoclastele sunt reprezentate prin: cuarţite, şisturi cuarţoase, andezite şi calcare micritice. Mineralele autigene identificate: minerale argiloase, calcit, zeoliţi (clinoptilolit, heulandit), glauconit şi limonit. Matricea tufului este formată din sticlă vulcanică argilizată, calcit şi limonit (mai rar).

În literatura de specialitate există încă puţine date privind compoziţia mineralogică şi chimică a tufului de Borşa-Apahida (*tabelele A.8-3;4, anexa 8*).

Conform datelor existente, se apreciază că tuful de Borşa-Apahida este de tip dacitic. De remarcat faptul că atât compoziţia chimică, cât şi compoziţia mineralogică a tufului de Borşa-Apahida variază sensibil pe verticală.

IV.2-3.3. Procese de alterare

Tuful de Borşa-Apahida indică intense procese de alterare, în special argilizare şi zeolitizare şi, cu o extindere mai redusă, silicifiere şi calcitizare. Cu o pondere mai mică au fost evidenţiate cloritizări şi deferizări ale biotitului, argilizări şi sericitizări incipiente ale feldspaţilor şi limonitizări. Nu au fost remarcate procese de celadonitizare sau de bentonitizare. Secvenţele de tuf de la partea superioară sunt, în mod normal, mai puternic alterate. Suportul principal al transformărilor l-a constituit sticla vulcanică şi parţial cristaloclastele. Zeoliţii sunt reprezentaţi prin clinoptilolit şi heulandit, asociaţi cu calcit şi minerale argiloase. Aceştia substituie parţial sticla vulcanică sau sunt depozitaţi în alveolele din cristaloclaste (*L.Ghergari et al., 1991*).

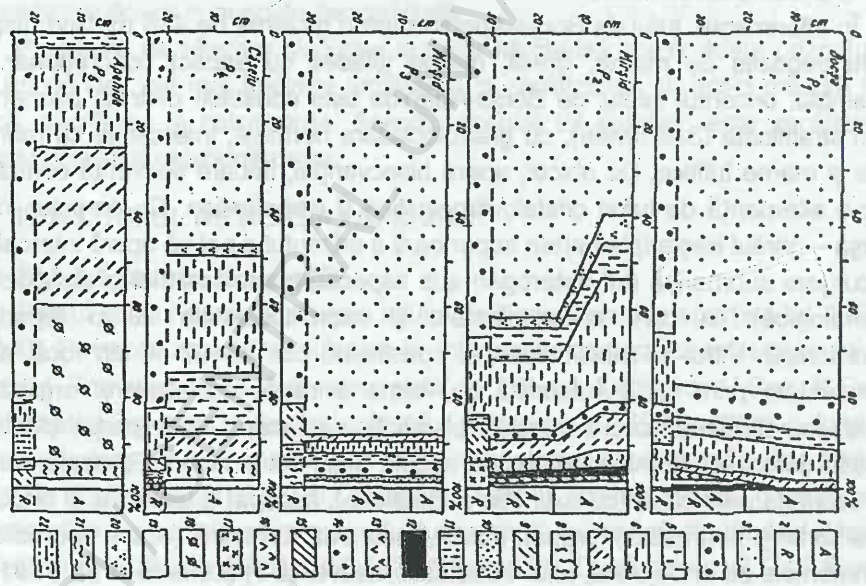


Figura IV.5. Compoziţia mineralogică a fracţiunilor granulometrice (0,06÷0,25 mm) pentru câteva depozite tufacee şi a rocilor sujacente din Bazinul Transilvaniei: (1) strat de alterare pedogenetic; (2) rocă; (3) fragmente de liant amorf; (4) sticlă; (5) cuarţ; (6) feldspat; (7) muscovit; (8) sericit; (9) biotit; (10) hornblendă; (11) clorite; (12) zoizite; (13) disten; (14) hipersten; (15) granat; (16) zircon; (17) oxizi; (18) granule cu film de oxizi şi minerale argiloase; (19) alte minerale; (20) fragmente dacitice; (21) fragmente de rocă (cuarţite); (22) sticlă şi argile (*F.Popescu et al., 1975*).

IV.2-4. TUFUL DE HĂDĂRENI

IV.2-4.1. Istoric. Ocurenţă

Prin grosimea şi extinderea sa în Bazinul Transilvaniei (*tabelele IV.1;9;10*), tuful de Hădăreni este un tuf reprezentativ, situat la partea superioară a Buglovianului (la cca 200 m sub tuful de Ghiriş (*figurile IV.1;3*) (*N.Oncescu, 1965; Gh.Neacşu, 1969; L.Ghergari et al., 1964; 1991; I.Mârza şi N.Meszaroş, 1991*). Tuful de Hădăreni este citat în literatura de specialitate încă de la 1900, în contextul unor studii de geologie şi stratigrafie regională (*A.Koch, 1900; A. Vancea, 1929; I.Popescu-Voiteşti, 1936; I.Dumitrescu, 1952; Gr.Răileanu, 1955; 1959; Gh.Popescu şi V.Marinescu, 1975; L.Gabos et al., 1985*), sau în lucrările de sintezā asupra Bazinului Transilvaniei (*A.Vancea, 1960; D. Ciupagea et al., 1960*). Petrografia şi mineralogia tufului de Hădăreni a fost descrisă într-un număr însemnat de studii (*I.Mârza, 1965; 1974; Gh.Neacşu, 1964; L.Ghergari et al., 1991; I.Bedelean, 1981; R.Cosma, 1982; V.Brana et al., 1986; I.Mârza et al., 1988; 1991*). *I.Mârza et al.* (1991) descrie un nou afloriment, în care apare la zi tuful de Hădăreni (*figura IV.2;3;7*), în perimetrul Dej–Cluj Napoca (Băiţa, Gherla), iar *L.Ghergari et al.* (1991) semnalează prezenţa acestui tuf vulcanic în perimetrul Cojocna (dealul Seneş şi Giurgău; *tabelul IV.9*). Autorii menţionaţi realizează totodată şi caracterizarea petrografică şi mineralogică a tufului de Hădăreni din perimetrele respective.

Tabelul IV.9. Schiţă sintetică asupra tufului vulcanic din perimetrul Cojocna (*L.Ghergari et al., 1991*).

Denumirea	Afloriment	Tip petrografic	Observaţii
Orizontul 6 TUF DE GHIRIŞ	Dealul Lepşa	Curaţ-andezitic	Grosimea: 5 m Monofazic Macrogranular
Orizontul 5	Dealul Lepşa	Dacitic	Grosimea: 1 m Vitroclastic, fin.
Orizontul 4 TUF DE HĂDĂRENI	Dealul Seneş Dealul Ciugud	Dacitic	Grosimea: 5 m Monofazic Macrogranular
Orizontul 3	Dealul Seneş	Cuarţ-andezitic	Grosimea: 1,5 m Mediu granular
Orizontul 2	Dealul Seneş	Dacitic	Grosimea: 2 m Vitroclastic, fin
Orizontul 1 TUF DE BORŞA-APAHIDA	Valea Cojocna Pârâul Mare	Dacitic	Grosimea: 6 m Secvenţe bifazice Granuloclasare normală

Tuful de Hădăreni se dezvoltă cu precădere în partea de NV de valea Mureşului, fiind tipic reprezentat în jurul localităţii Hădăreni, situată pe râul Arieş aproape de vărsarea acestuia în Mureş (*N.Oncescu, 1965; I.Mârza şi N.*

Meszaroş, 1991; I.Mârza et al., 1991). Aflorimente clasice sunt descrise în perimetrul Hădăreni – jud. Mureş (colina Brâul Alb), perimetrul Cojocna–jud. Cluj (dealul Seneş, Giurgău; *tabelele IV.1;9;10; tabelele A.8-1;2, anexa 8*) şi perimetrul Dej – Cluj Napoca (Borşa, Băiţa-Gherla) (*L.Ghergari et al., 1964; 1991; Gh.Neacşu, 1969; V.Brana et al., 1986; I.Mârza et al., 1991*). În aflorimente apare, de obicei, împreună atât cu celelalte orizonturi de tufuri vulcanice reprezentative din Bazinul Transilvaniei, cât şi cu alte orizonturi de tuf cu dezvoltare locală. În baza datelor furnizate de forajele geologice efectuate în Bazinul Transilvaniei (*I.Mârza et al., 1991*) şi a celor obţinute pe baza diagrafiilor electrice (*T.Valaczkai, 1991*), se apreciază că grosimea maximă a tufului de Hădăreni este de cca 15 m (*tabelele IV.9;10*).

Tabelul IV.10. Răspândirea tufului de Hădăreni în regiunea de la nord de Târnave, pe baza diagrafiilor electrice (*F.Valaczkai, 1991*).

Nr.	Forajul	Adâncimea absolută, m	Grosimea tufului, m
1	4501-Band	1118	4,50
2	15-Bogata	961	10,00
3	18-Bozed	752	6,00
4	20-Bozed Vest	719	4,50
5	1-Chinciuţ	878	2,50
6	12-Crăieşti	471	2,50
7	31-Grebeniş	460	5,00
8	5-Iclozel	617	4,00
9	12-Iernut	983	14,00
10	1-Lacu	121	2,50
11	11-Lechinţa	1173	8,00
12	20-Luduş	694	10,00
13	14-Mădăraş	753	4,00
14	1-Petrilaca	1288	6,00
15	60-Sărmăşel	185	3,50
16	10-Sausa	785	2,00
17	2—Silivaş	350	-
18	8-Sânpaul	561	5,50
19	15-Sânmartin	527	2,50
20	2-Tg. Mureş	1301	3,00
21	31-Zău	333	4,00

IV.2-4.2. Caracterizare

În ansamblu, tufurile de Hădăreni este constituit dintr-un pachet de tufuri stratificate, cu granuloclasare normală, intercalate cu niveluri subţiri de marne, tufite şi marne tufitice sau tufuri de curgere submarină. De obicei, constă dintr-o singură secvenţă şi 1÷3 niveluri, sub forma unei alternanţe de tufuri cristalovitroclastice şi vitroclastice (*I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*). Compoziţia mineralogică indică: vitroclaste – sticlă vulcanică (cca 80 %),

cristaloclaste: cuarţ, ortoză, plagioclazi (andezin acid), biotit (parţial cloritizat şi / sau deferizat), oxizi de fier şi ortit (accidental); epiclaste: cuarţ (cu extincţie ondulatorie), granat, turmalină şi muscovit; litoclaste: fragmente de cuarţite, şisturi cuarţitice, dacite şi andezite; minerale autigene: calcit, zeoliţi, silice şi limonit. Matricea tufului este constituită din minerale argiloase (35÷48 %) şi calcit (10÷12 %) (*I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*). După compoziţia chimică şi mineralogică se apreciază că tuful de Hădăreni este de tip dacitic.

IV.2-4.3. Procese de alterare

Tuful de Hădăreni este intens alterat, mai ales în partea mediană şi superioară (de compoziţie predominant vitroclastică). Caracteristic pentru acest tuf vulcanic este argilizarea bentonitică (montmorillonit–beidelit). Au mai fost evidenţiate procese de calcitizare, zeolitizare şi silicifiere, cu intensităţi şi extinderi mai reduse; celadonitizarea apare extrem de rar.

Bentonitizarea tufului de Hădăreni este semnalată practic pe întreaga sa arie de răspândire în Bazinul Transilvaniei. În perimentrul Ocna Mureş (colina Banţa) tuful de Hădăreni este bentonitizat aproape integral în toate nivelurile sale. Ca o caracteristică a acestui orizont de tuf vulcanic se remarcă bentonitizarea avansată a nivelurilor fine şi mediu-granulare şi a nivelurilor de tufuri marnoase (*E.Feszeghy et al., 1962; L.Ghergari et al., 1964; 1991; Gh. Neacşu, 1969; I.Mârza şi N.Mezaroş, 1991*). Asociaţia de minerale din fracţiunea argiloasă (< 2 μm, respectiv, < 5 μm) a bentonitei din tuful de Hădăreni, cu frecvenţa cea mai mare de apariţie, este următoarea: beidelit, illit, cristobalit, calcit (*L.Ghergari et al., 1991*). Zeolitizarea tufului de Hădăreni este foarte slabă, zeoliţii fiind reprezentaţi prin clinoptilolit şi subordonat mordenit şi analcim.

IV.2-5. TUFUL DE GHIRIŞ

IV.2-5.1. Istoric. Ocurenţă

În literatura de specialitate există puţine studii care se referă în mod expres la tuful de Ghiriş (*A.Vancea, 1929; Gr.Răileanu, 1948-1949; T.Ciocârdel, 1948 - 1949; I.Mârza, 1960*). Cele mai multe date despre geologia, petrografia şi mineralogia tufului de Ghiriş se regăsesc în contextul diferitelor studii de geologie regională sau a unor lucrări de sinteză (*Gr.Răileanu, 1952; A.Vancea, 1960*).

Tuful de Ghiriş urmează tufului de Hădăreni, este situat în Volhynianul inferior şi constituie limita cartografică între Buglovian şi Sarmaţian (*tabelele IV.1; 9* şi *figurile IV.1; 3; tabelul A.8-2, anexa 8*). Aria sa de aflorare corespunde zonei Ghiolţ (1,35 m) - Ghirişul Român (4,51 m) – Hădăreni (vârful colinei Brâul Alb; 6,06 m) – Ocna Mureş (colina Banţa; 6,62 m), cu o extindere relativă spre Sud şi

Est: Bazna (7 m), Sighişoara (4 m), Petis (2 m). Grosimea tufului de Ghiriş se atenuează progresiv spre estul şi sudul Bazinului Transilvaniei (*I.Mârza, 1960; I. Mârza et al., 1991*). Tuful a mai fost semnalat în aflorimente sau foraje pe Târnava Mică şi Târnava Mare (*I.Mârza şi N.Meszaroş, 1991; I.Mârza et al., 1991*) şi în perimetrele Rodbav, Grânari, Jilbert (*A.Vancea, 1960; D.Ciupagea et al., 1974*). În perimetrul Dej–Cluj Napoca, deşi a fost semnalat în numeroase aflorimente, coloanele litostratigrafice din această zonă sunt incomplete. În acest perimetru, tuful de Ghiriş apare integral la zi în colinele Podul lui Fodor (localitatea Buneşti) (*I.Mârza et al., 1991*). Un afloriment clasic este descris în perimetrul Cojocna (dealul Lepşa–orizontul 6; *tabelul IV.9*), unde tuful de Ghiriş apare împreună cu tuful de Hădăreni şi tuful de Borşa-Apahida şi alte orizonturi locale de tufuri vulcanice (*L.Ghergari et al., 1991*).

IV.2-5.2. Caracterizare

Tuful de Ghiriş constă de obicei dintr-o singură secvenţă şi 1-3 niveluri, sub forma unei alternanţe de tufuri cristalovitroclastice-cristaloclastice grosiere la bază, vitrocristaloclastice cu granulaţie medie şi vitroclastice fine la partea superioară. Uneori apar intercalate cu niveluri subţiri de marne, tufite, marne tufitice (*I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*).

Nivelele de tuf cristalovitroclastice grosiere au structură compactă. Vulcanoclastele sunt reprezentate prin: fragmente de andezite (cca 25 %) înglobate într-o matrice pilotaxitică – hialopilitică, mai rar microgranulară. Epiclastele: cuarţite şi şisturi sericitoase; cristaloclastele: fragmente de fenocristale bine dezvoltate (uneori afectate de metasomatism alcalin), cuarţ, feldspat plagioclaz (labrador), hornblendă bună, biotit. Sticla vulcanică este parţial silicifiată. Nivele de tuf vitrocristaloclastice cu granulaţie medie conţin: sticlă vulcanică (cca 60 ÷ 65 %) – parţial zeolitizată; vulcanocristaloclaste (cca 30 ÷ 35 %): plagioclaz (andezin – labrador acid), cuarţ, hornblendă, biotit şi mai rar ortoză. Nivelurile de tuf vitroclastic fine conţin sticlă vulcanică (cca 92 ÷ 95 %) şi sporadic vulcanocristaloclaste: plagioclaz, cuarţ, biotit etc. După datele petrografice, mineralogice şi chimice, se apreciază că tuful de Ghiriş are o compoziţie cuarţ-andezitică (nivelurile inferioare; *L.Ghergari et al., 1991*) sau andezitică (nivelurile superioare – vitroclastice fine; *I.Mârza et al., 1991*).

IV.2-5.3. Procese de alterare

Procesele de alterare care au afectat tuful de Ghiriş constau în transformarea parţială a sticlei vulcanice în montmorillonit (argilizare), clinoptilolit şi mordenit (zeolitizare relativ slabă) sau în silice (silicifiere). Silicifierea este mai bine dezvoltată în nivelurile cristalovitroclastice grosiere (bazale) (*L.Ghergari et*

al., 1991; I.Mârza et al., 1991). Asociaţia de minerale din fracţiunea argiloasă (< 2 μm, respectiv, < 5 μm) a bentonitei din tuful de Ghiriş, cu frecvenţa cea mai mare de apariţie, este următoarea : montmorillonit, clinoptilolit, mordenit ± illit.

IV.2-6. ALTE ORIZONTURI DE TUFURI VULCANICE DIN BAZINUL TRANSILVANIEI

IV.2-6.1. Tuful de Sărmăşel

Aflorează în regiunea de unde îi vine şi numele, dealul Sărmăşel, având o arie de răspândire relativ redusă în Bazinul Transilvaniei comparativ cu celelalte orizonturi de tufuri reprezentative (*tabelele IV.1; 9; figura IV.1*). Mai recent, *N. Meszaroş et al.* (1991) descrie tuful de Sărmăşel în aflorimetul Colina „Iris" – Cluj Napoca. În cadrul orizontului de tuf vulcanic care aflorează în Colina „Iris" – Cluj Napoca, *N.Meszaroş et al.* (1991) descriu două niveluri de tufuri vulcanice, intercalate cu marne şi tufite. Nivelul principal de tuf (cca 2,70 m), situat în baza aflorimentului a fost paralelizat ca vârstă cu tuful de Sărmăşel. În acest perimetru, tuful de Sărmăşel (nivelul de tuf principal) apare bisecvenţial: tuf vitroclastic mediu granular (cca 0,70 m) la bază şi tuf fin granular la partea superioară (cca 1,70 m). La contactul dintre cele două secvenţe de tuf s-a delimitat un nivel de cca 0,35 m grosime, depus subaerian, până la nivelul de ridicare a apei subterane. Tuful vitroclastic mediu granular (bazal) este compact, alb-gălbui, fiind format din: sticlă vulcanică (cca 95 % – prinsă într-o matrice vitroasă omogenă fină; aceasta prezintă un grad avansat de zeolitizare (cca 80 ÷ 85 %). Vulcanoclastele sunt reprezentate prin: cuarţ (cca 2 %) şi feldspaţi plagioclazi (cca 2 %). Epiclastele (cca 1 %) sunt reprezentate prin: ortoză (parţial argilizată) şi accidental cuarţ (cu extincţie ondulatorie). Tuful vulcanic fin constă dintr-o matrice foarte fină de sticlă vulcanică, în care sunt înglobate fragmente de sticlă vulcanică şi granule de vulcanoclaste (cuarţ şi feldspaţi potasici). După datele petrografice şi mineralogice existente, tuful de Sărmăşel are, cel mai probabil, o compoziţie riodacitică (*N.Meszaroş et al., 1991*) sau dacitică (*I.Mârza şi N. Meszaroş, 1991*). În perimetrul Colina „Iris" – Cluj Napoca, tuful de Sărmăşel apare puternic zeolitizat; zeolitul predominant este clinoptilolitul, subordonat fiind prezenţi analcimul şi mordenitul. Conţinutul de analcim creşte semnificativ în nivelurile tufitice.

IV.2-6.2. Tuful de Urca

Apare la zi în deschiderile din dealul Bujorului (Urca). A mai fost semnalat pe o zonă relativ întinsă la nord de Luduş şi Tg. Mureş (Band, Sabed, Sânpetru de Câmpie; *tabelul IV.1*). În aflorimente are grosimea de 1,35 ÷ 1,50 m, fiind

intercalat cu niveluri subţiri de marne (în special la partea superioară). Are caracter vitroclastic fin şi o compoziţie, cel mai probabil, dacitică (*A.Vancea, 1929,* după *I. Mârza et al., 1991*).

IV.2-6.3. Tuful de Râciu

Aflorează pe o zonă relativ restrânsă la nord de Luduş şi Tg. Mureş (Band, Sabed; *tabelul IV.1*). Analiza de nanoplancton situează acest tuf la partea superioară a Basarabianului inferior. În aflorimente nu depăşeşte grosimea de 0,5÷0,70 m. Analiza câtorva eşantioane prelevate din perimetrul Sabed indică un caracter vitroclastic fin şi o compoziţie probabil riolitică (cuarţ, sanidină, plagioclaz) (*I.Mârza et al., 1991*).

IV.2-6.4. Tuful de Bazna

Aflorează pe colinele interfluviale între Târnava Mare şi Târnava Mică, în perimetrul localităţiilor Bazna, Boian, Cetatea de Baltă, Saroş etc. (*tabelul IV.1*). A fost descris de *L.Nagy* (1960) şi *A.Vancea* (1965) în câteva puncte situate la nord de oraşul Tg. Mureş (Cueşd, Motaş, Păcureni etc.) şi Reghin (Deda, Goreni etc.), unde apare împreună cu 2÷3 niveluri locale de tufuri vulcanice (perimetrele Teleac, Chinari, Ernei, Icland, Cotuş, dealul Viilor Pustii etc.). *I.Graf et al.* (1973), în pachetul de marne din versantul estic al pârâului Şoş (situat la nord de Odorheiul Secuiesc), descrie o intercalaţie de tuf andezitic de cca 4÷5 cm grosime, de culoare cenuşiu-gălbui, slab consolidat şi intens bentonitizat, asemănător petrografic şi ca poziţie stratigrafică tufului descris de *A.Erni* (1927) şi *A.Vancea* (1960) în complexul marnos de la Bazna.

În aflorimente măsoară cca 10 ÷ 60 cm grosime, are de obicei aspectul unei gresii tufacee în bază, fin compact, cu aspect ceros la partea superioară. Conţine: sticlă vulcanică (uneori intens bentonitizată), cuarţ, feldspaţi plagioclazi, biotit şi clorit, mai rar limonit (*A.Vancea, 1965*). Din punct de vedere petrografic corespunde unei compoziţii andezitice (*I. Mârza et al., 1991*).

IV.3. TUFURILE VULCANICE DIN AREALUL DEPRESIONAR INTRACARPATIC

Depozitele piroclastice din arealul depresionar intracarpatic sunt reprezentate prin cinerite riodacitice zeolitizate (tufuri cu globigerine) badeniene (Silvania, Şimleu, Haţeg, Petroşani etc.), cinerite andezitice bentonitizate sarmaţiene (Zarand, Caransebeş, Baraolt, Culoarul Mureşului etc.), cinerite andezitice ponţiene (Bazinul Baraolt) etc. (*tabelele A.8-1;2; anexa 8*). Analog tufului de Dej, tufurile sincrone din Depresiunile Maramureş, Baia Mare, Şimleu,

Borod, Zarand, culoarul Mureşului, Haţeg, Caransebeş, Petroşani, Braşov, Baraolt etc., precum şi cele din Transcarpatia şi Subcarpaţi sunt rezultatul unor structuri vulcanice explozive cu activitate submersă, controlate, în mare măsură, de fracturile crustale (*I.Mârza et al., 1991*).

IV.3-1. TUFURILE VULCANICE DIN DEPRESIUNEA MARAMUREŞ

IV.3-1.1. Istoric. Ocurenţă

Tufurile vulcanice riodacitice şi riolitice din Depresiunea Maramureş sunt intercalate în depozite badeniene, paralelizabile cu tuful de Dej, respectiv cu brecia sării şi tufurile cu globigerine din Subcarpaţi (*I.Mutihac, 1956; I.Motaş, 1956; D.Năstăsescu, 1956* – după *Gh.Damian et al.,1991*). Reprezentative sunt aflorimentele din perimetrele Bârsana (valea Izei, valea Morii), Dragomireşti (confluenţa văii Sas cu valea Izei), Ocna Maramureş, Coştiui, Ocna Şugatag etc. (*tabelele A.8-1;2, anexa 8*), unde tufurile vulcanice au fost bine studiate sub aspect geologic, petrografic, mineralogic şi geochimic (*N.Pop et al., 1982; V. Brana et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton,1989; Gh. Damian et al., 1991*).

IV.3-1.2. Caracterizare

În cea mai mare parte, tufurile vulcanice zeolitice din Depresiunea Maramureş sunt fine; niveluri de tufuri grosiere au fost descrise la Bârsana (versantul stâng al râului Iza), la Dragomireşti şi Coştiui. În perimetrul Bârsana (cariera Valea Morii) a fost descris un nivel de tuf cu biotit (*N.Pop et al., 1982; 1991; Gh.Damian et al., 1991*). Rocile au structură clastică, textură predominant psamito-aleuritică, aspect macro- şi microporos (în special tufurile din perimetrele Bârsana şi Ocna Şugatag) – asemănător tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei. Formează bancuri compacte şi omogene pe aproape întreaga grosime şi mai rar prezintă stratificaţie evidentă (perimetrul Coştiui), redată de obicei printr-o alternanţă de niveluri subţiri de tufuri grosiere şi fine (*N. Pop et al., 1982; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; Gh.Damian et al., 1991*).

Componenţii mineralogici primari (*tabelul A.8-5, anexa 8*) sunt reprezentaţi prin minerale pirogene: (1) vulcanoclaste: sticlă vulcanică cu diferite stadii de alterare (zeolitizare, argilizare, celadonitizare); (2) cristaloclaste: feldspaţi plagioclazi (apar în toate tufurile şi sunt reprezentaţi prin oligoclaz şi albit, cu excepţia perimetrului Coştiui unde apare andezin), cuarţ, feldspaţi alcalini (cantitativ subordonaţi plagioclazilor; cu excepţia albitului sunt reprezentaţi prin sanidină); mice (biotit – la Bârsana şi Coştiui; muscovit – la Dragomireşti şi Bârsana) şi piroxeni (sporadic, mai ales în nivelurile de tuf grosier); (3) minerale accesorii: ortit, leucoxen, ilmenit, rutil, zircon şi apatit. Mineralele diagenetice sunt

reprezentate prin: zeoliţi (clinoptilolit, heulandit, mordenit şi natrolit), celadonit, montmorillonit, silice etc. Mineralele de neoformaţie identificate: oxihidroxizi de fier, carbonaţi, silice colomorfă etc.

Tabelul IV.11. Compoziţia chimică a tufurilor vulcanice din Depresiunea Maramureş.

Proba	1	Bârsana - Ocna Şugatag				Coştiui		4	5
		2-a	2-b	2-c	2-d	3-a	3-b		
SiO_2	68,15-63,40	69,72-64,80	66,80-69,47	66,82	68,38	68,80-63,19	63,89	74,45-65,16	66,03
Al_2O_3	15,87-11,10	68,04-63,19	11,20-11,60	12,30	11,43	15,01-9,73	11,77	15,43-8,31	14,00
Fe_2O_3	1,16-0,25	1,15-0,48	1,37-2,00	0,77	0,70	1,58-0,48	0,91	1,57-0,24	0,90
FeO	0,55-0,27	0,90-0,14	-	0,49	0,18	1,07-0,14	0,45	0,46-0,11	-
MnO	0,10-0,05	0,07-0,05	-	-	-	0,18-0,02	-	0,07-0,01	0,08
MgO	1,50-0,25	2,03-0,42	0,77-1,65	1,12	0,95	2,40-0,86	1,70	1,46-0,80	0,82
CaO	4,20-1,83	4,06-0,42	2,59-4,27	2,11	2,75	5,39-3,24	3,62	4,65-1,82	1,54
Na_2O	2,88-0,21	3,53-0,43	1,05-2,75	2,06	2,11	2,74-0,67	2,74	3,21-0,84	0,75
K_2O	2,24-1,25	2,69-1,78	1,75-2,05	-	-	2,26-1,52	-	2,90-1,90	-
TiO_2	0,45-0,17	0,33-0,15	0,20-0,30	0,08	0,06	0,30-0,03	0,30	0,11-0,06	0,30
P_2O_5	-	-	-	-	-	0,11-0,05	-	-	-
CO_2	-	3,90-0,06	-	-	-	0,39-0,04	-	0,15-0,04	-
S	-	0,28-0,02	-	-	-	0,22-0,05	-	0,05-0,02	-
H_2O^+	12,3-8,61	9,00-4,12	-	2,84	2,35	8,80-4,53	2,26	7,39-6,62	2,35
H_2O^-	4,10-3,61	4,86-2,00	-	-	-	4,72-1,16	-	4,45-3,40	-
PC	-	-	5,05-12,0	-	-	-	-	-	-
Σ	-	-	-	88,59	88,91	-	87,64	-	86,77

(1) Dragomireşti (*Gh.Damian et al., 1991*). **(2)** Bârsana: [(2-a)]*Gh.Damian et al.,1991*; [(2-b)]*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*; [(2-c); (2-d)]*V.Brana et al.,1986*. **(3)** Coştiui: [(3-a)]*Gh.Damian et al., 1991*; [(3-b)]*V.Brana et al.,1986*. **(4)** Ocna Maramureş (*Gh.Damian et al.,1991*). **(5)** Mireşu Mare – Berinţa, obiectivul Coaş (*V.Brana et al., 1986*). Compoziţia în % oxizi.

După granulometrie şi ponderea de participare a componenţilor minerali au fost separate: tufuri vitroclastice, vitrocristaloclastice şi cristalovitroclastice (*tabelul A.8-6, anexa 8*). Din punct de vedere chimic (*tabelul IV.13*), tufurile din Depresiunea Maramureş se caracterizează printr-un conţinut relativ ridicat de silice, (Na_2O+K_2O) > CaO şi conţinuturi de Fe_2O_3, FeO şi MgO relativ mici. După

compoziţia mineralogică normativă şi interpretările petrografice, tufurile vulcanice din această regiune corespund riolitelor (Bârsana şi Ocna Maramureş) şi riodacitelor (Dragomireşti şi Coştiui). Diagrama (Na_2O+K_2O)-SiO_2 încadrează aceste roci în câmpul dacitelor şi parţial în câmpul riolitelor. Deviaţiile remarcate pe diagramele petrografice sunt datorate modificării chimismului de ansamblu al rocii în timpul proceselor de diageneză, în special levigării Na_2O şi K_2O în procesele de zeolitizare (*N.Pop et al., 1982; 1991; V. Brana et al., 1986; L.Matei et al., 1987; Gh.Damian et al., 1991; I.Mârza et al.,1991*).

Tufurile vulcanice din Bazinul Maramureş marchează debutul activităţii magmatice neogene în zona Munţilor Ighiş - Gutâi. Până în prezent, centrele de erupţie nu au putut fi localizate cu precizie. După cele mai multe opinii, erupţiile au fost subaeriene şi submarine de mare intensitate. Materialul vulcanic, provenit de la mai multe centre de erupţie, s-a acumulat într-un bazin cu salinitate fluctuantă şi regim de subsidenţă continuă (*I.Mârza et al., 1991; N.Pop et al., 1991; Gh.Damian et al., 1991*).

IV.3-1.3. Procese de alterare

Procesele de alterare descrise în orizonturile de tufuri vulcanice din Depresiunea Maramureş au avut ca substrat mineral sticla vulcanică şi, într-o măsură mai mică, cristaloclastele. Se apreciază că aceste procese au fost de natură halmirolitică şi diagenetică, procesele supergene având o contribuţie minoră (*A.Bărbat şi Al. Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; N.Pop et al., 1991; Gh. Damian et al., 1991*). Tufurile vulcanice din această regiune sunt puternic zeolitizate, conţinutul de zeoliţi variind între 72 ÷ 75 % (*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). Zeolitul predominant este clinoptilolitul, alături de care au mai fost identificaţi: mordenit, heulandit, analcim şi natrolit (*Gh.Damian et al., 1991*).

Studiile geochimice asupra procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice badeniene din Depresiunea Maramureş (*N.Pop et al., 1982; 1991*) au avut în vedere stabilirea naturii distribuţiei empirice, estimarea legăturii dintre principalii componenţi chimici ai tufurilor vulcanice, determinarea celulei standard a rocilor nezeolitizate, respectiv a celor zeolitizate, pentru evaluarea bilanţurilor ionice. În sinteză, concluziile rezultate din aceste studii sunt: (**1**) în cursul procesului de zeolitizare a cenuşii vulcanice de natură riodacitică sunt levigaţi: K^+, Na^+, Al^{3+} şi Si^{4+} şi sunt reţinuţi: Ca^{2+} şi Mg^{2+}; (**2**) unele corelaţii dintre diferiţi componenţi ai rocii, stabilite pe baze statistice, nu concordă totdeauna cu datele mineralogice şi chimice, iar altele par să nu aibă semnificaţii în raport cu procesul de zeolitizare; (**3**) comparativ cu diferitele modele existente în literatura de specialitate, tufurile vulcanice existente în Bazinul Maramureş se încadrează în categoria „open

system deposits" şi se plasează în zona clinoptilolit–montmorillonit (în cea mai mare parte) şi apoi în zona cu analcim şi feldspat potasic (*I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; Gh.Damian et al., 1991; I.Mârza et al., 1991*).

În afara procesului de zeolitizare, tufurile vulcanice din Depresiunea Maramureş au mai fost afectate de procese de argilizare, silicifiere, celadonitizare şi calcitizare. Local, tufurile vulcanice au fost afectate şi de alterări hidrotermale, acestea având însă extinderi şi intensităţi reduse.

IV.3-2. TUFURILE VULCANICE DIN DEPRESIUNEA BAIA MARE

IV.3-2.1. Istoric. Ocurenţă

Aspectele de ordin geologic şi stratigrafic referitoare la depozitele cineritice din depresiunea Baia Mare sunt bine cunoscute din numărul relativ mare de studii de geologie regională (*I.Kalmar şi D.Ionescu, 1970; V.Ghiurcă, 1970; O. Clichici, 1967;1970;1973; N.Şuraru, 1971; V.Ianovici et al., 1976; N.Meszaroş şi L.Ghergari, 1979; F.Wanek şi O.Clichici, 1991*), lucrările de sinteză (*M.Paucă, 1964;1973; I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; Al.Savu, 1981*) şi din rapoartele geologice existente (*Bâlcu, 1981; Bernard, 1988* - citat după *N.Pop et al., 1991; Gh.Damian et al., 1980; Rădan et al., 1980* - citat după *Gh.Ududbaşa, 1995*). Petrografia, mineralogia şi geochimia tufurilor vulcanice din Depresiunea Baia Mare a constituit, de asemenea, obiectul a numeroase studii şi cercetări (*A.Szöke, 1965; I.Mârza et al., 1965; A.Sagatovici, 1967; B.Lang, 1973; I.Kalmar, 1975; R.Cosma et al., 1981; N.Pop et al., 1982; 1991; C.Stanciu, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; D.Giuşcă şi I.Mârza, 1991*).

Mai recent, *I.Mârza şi V.Ghiurcă* (1991) au pus în evidenţă şi au caracterizat din punct de vedere stratigrafic, petrografic şi chimic, un orizont de tuf vulcanic situat în partea superioară a Badenianului inferior din sudul Bazinului Baia Mare, perimetrul Benesat (V)–Valea Chioarului (E), numit de autorii menţionaţi „*tuf friabil de Benesat–Valea Chioarului*". *F.Waneck şi O.Clichici* (1991) realizează un studiu palinologic detaliat asupra depozitelor Badeniene cu intercalaţii de tufuri dacitice de la Benesat – Dealul Mare (rama estică a Bazinului Silvaniei). *N.Pop et al.* (1991), în forajele executate în perimetrul Cavnic Roata – Sud, au pus în evidenţă, pentru prima dată, existenţa unor tufuri vulcanice dacitice şi riodacitice intercalate în depozitele sedimentare Badeniene şi au realizat caracterizarea lor petrografică, mineralogică şi geochimică. Tufurile vulcanice descrise, prin caracteristicile petrografice, mineralogice şi geochimice sunt comparabile cu tufurile Badeniene din Bazinul Maramureş, Oaş şi perimetrul Ilba - Băiţa.

Comparativ cu depozitele cineritice din Depresiunile Transilvania, Maramureş şi Silvania, cele din Depresiunea Baia Mare prezintă o serie de

particularităţi sub aspectul distribuţiei în formaţiunile sedimentare, a mineralogiei, chimismului şi caracterului alterării acestora (*tabelul IV.12; tabelele A.8-5;6, anexa 8*). Se remarcă o varietate de forme de apariţie (ignimbrite, tufuri de cădere, tufuri de curgere piroclastică, tufite; *tabelele A.8-1;2;5, anexa 8*) într-un interval stratigrafic relativ larg. Au fost identificate şi descrise orizonturi şi niveluri de tufuri vulcanice în întreaga suită a depozitelor sedimentare din Depresiunea Baia Mare, începând cu Badenianul şi încheind cu depozitele în facies pannonic (*I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; Al.Savu, 1981; V.Ghiurcă şi I.Mârza, 1991*).

Tabelul IV.12. Compoziţia mineralogică a tufurilor vulcanice din Depresiunea Baia Mare.

Perimetrul		Componenţi primari						Minerale secundare
		Feldspaţi	Cuarţ	Amfiboli	Vitroclaste	Litoclaste	Minerale accesorii	
Cavnic[1]		Tuf vulcanic fin[a]; 18 [%]						
	%	10	8	1	79	3	Zircon Rutil	Sericit Illit
	Φ	0,20-0,07	0,39-0,05	< 0,3		2,00-0,50	< 0,3	Caolinit Carbonaţi Cuarţ Pirită Blendă
		Tuf vulcanic grosier[b]; 44 [%]						
	%	32	11	1	51	5	Zircon Rutil	Sericit Illit
	Φ	0,31-0,07	1,90-0,17	< 0,3		1,80-10	< 0,3	Caolinit Carbonaţi Pirită Turmalină
Benesat-Valea Chioarului[2]	%	2	2	0,2	95	-	Apatit Zircon Magnetit Pirită	Illit Sericit Liomonit Carbonaţi
	Φ	0,60-0,08		0,15-0,02	-	-		

[1]Feldspaţi – include numai plagioclazii (*Gh.Damian et al., 1991*). [2]Amfiboli = hornblendă brună; feldspaţii – include numai plagioclazii; (magnetit + pirită + limonit) = 0,50 %; (apatit + zircon) = 0,05 %; biotit = 0,25 % (*V.Ghiurcă şi I.Mârza,1991*). Φ – dimeniunile granulelor, mm.

Tufurile vulcanice intercalate în depozitele Badeniene aflorează aproape exclusiv pe marginile depresiunii; pe rama nordică tufurile vulcanice nu aflorează decât pe suprafeţe restrânse (Seini, Ilba etc.), iar spre interiorul bazinului şi spre vest în Bazinul Oaş acestea au fost interceptate prin foraje (*I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; Al.Savu, 1981; V.Ghiurcă şi I.Mârza, 1991; Gh.Ududbaşa et al., 1995*).

Tufurile vulcanice intercalate în depozitele Sarmaţiene aflorează pe arii relativ mari, pe latura sud-estică a depresiunii, între valea Someşului şi localitatea Cavnic. Pe latura nordică au fost identificate la Chiuzbaia şi Ulmoasa, de unde

continuă în Bazinul Oaş. În aceste zone tufurile vulcanice sunt intercalate cu gresii, gresii calcaroase şi tufite – ansamblul acestora reprezentând depozite litorale. În regiunea situată la nord de Baia Mare sunt frecvente curgerile de lave şi ignimbritele. Spre centrul depresiunii depozitele Sarmaţiene se prezintă sub un facies mai uniform, marnos, cu intercalaţii de gresii şi tufuri bentonitizate (*I. Mutihac şi L.Ionesi, 1974; V.Ghiurcă şi I.Mârza, 1991*).

Tufurile vulcanice aparţinând Sarmato-Pliocenului în facies pannonic sunt intercalate într-o suită monotonă în care marnele alternează cu nisipuri (*I.Kalmar, 1975; I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; V.Ghiurcă şi I.Mârza, 1991*). În opinia lui *V. Ghiurcă* şi *I.Mârza* (1991), distribuţia neregulată a cineritelor în depozitele sedimentare din Depresiunea Baia Mare este justificată de faptul că erupţiile vulcanice Badeniene au generat magme acide vâscoase, în timp ce erupţiile vulcanice Sarmaţiene şi Pannoniene sunt caracterizate prin magme bazice cu o vâscozitate mai mică, de unde rezultă slaba reprezentare a piroclastelor asociate genetic acestora.

Tufurile vulcanice din Depresiunea Baia Mare mai bine studiate (în aflorimente şi foraje) sunt situate în perimetrele Benesat (Dealul Mare – Coasta), Valea Chioarului (Curtuiuşul Mare, poiana lui Farcaş, pârâul Între Curmături etc.), Valea Runcului, Văleni – Coaş, Valea Albă, Valea Rea etc. (*B.Lang, 1973; N.Pop et al., 1982; 1991; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; Gh.Damian et al., 1991; V. Ghiurcă şi I.Mârza, 1991; F.Wanek şi O.Clichici, 1991*).

IV.3-2.2. Caracterizare

Depozitele piroclastice din Depresiunea Baia Mare sunt reprezentate prin două tipuri genetice predominante: tufuri de cădere şi ignimbrite. Ca frecvenţă de apariţie, predomină tufurile de cădere (*tabelul A.8-6, anexa 8*), însă distribuţia acestora în cadrul bazinului nu este omogenă, fiind descrise zone în care ignimbritele reprezintă faciesul dominant.

Macroscopic, tufurile vulcanice apar în general compacte, aspect masiv (culoare cenuşiu deschis), cu sau fără stratificaţii (de obicei vagi), structură psamitică fină şi grad de sortare ridicat – perimetrele Cavnic, Oaş, Bârsana etc. (*N.Pop et al., 1991*). În perimetrul Benesat – Valea Chioarului, tufurile vulcanice au aspect friabil-prăfos (neconsolidate sau slab consolidate; culoare albăstruie), *tuf friabil de Benesat–Valea Chioarului*, iar în perimetrul Văleni – Coaş acestea au aspect vacuolar–spongios (*V.Ghiurcă şi I.Mârza, 1991*). Caractere similare prezintă şi tuful friabil din perimetrul Piatra – Remeţi (*Gh.Ududbaşa et al., 1995*).

Tufurile grosiere (culoare cenuşiu-deschis) au structură tipic mecanică, textură psamitică şi un grad de sortare mediu. Pot apărea ca niveluri

individualizate, intercalate cu tufuri fine şi tufite, sau ca liant în depozite piroclastice grosiere. Termenii de tranziţie spre tufite prezintă, în general, o stratificaţie fină sau, cu caracter local, pot prezenta structuri nodulare cu aspect de brecie sau caractere de tufuri lapillice (*N.Pop et al., 1991; Gh.Ududaşa et al., 1995*). Pe criterii petrografice şi ţinând cont de frecvenţa de apariţie, au fost separate tufuri vitroclastice, vitrocristaloclastice fine, respectiv, tufuri cristalovitroclastice şi cristaloclastice grosiere.

Compoziţia mineralogică (*tabelul IV.12*): (**1**) vitroclaste: sticlă vulcanică (cu dimensiuni relativ mari; cca 80÷95 %); (**2**) cristaloclaste: cuarţ (cu extincţie normală), feldspaţi plagioclazi (albit; slab argilizat), ortoclaz (mai rar), ferohornblendă şi biotit (sporadic); (**3**) minerale accesorii: apatit, caolinit, zircon, rutil, turmalină şi alte câteva minerale opace (magnetit, pirită, sfalerit, limonit etc.); (**4**) minerale secundare: sericit, illit, carbonaţi, oxihidroxizi de fier, silice etc.

Compoziţia chimică (*tabelul A.8-5, anexa 8*) şi conţinutul relativ ridicat de SiO_2 (68,40÷1,95 %), corelat cu compoziţia mineralogică, indică pentru tufurile badeniene din Depresiunea Baia Mare un caracter riodacitic (cuarţ, plagioclaz acid, hornblendă brună, biotit, apatit, minerale opace etc.) (*N.Pop et al., 1991; V. Ghiurcă şi I.Mârza, 1991; Gh.Ududaşa et al., 1995*). Această concluzie concordă în bună măsură cu caracterul slab acid al vulcanismului din Badenianul Inferior (*I. Mârza şi L.D.Voiculescu, 1991; V.Ghiurcă şi I.Mârza, 1991*).

Studiile geologice şi stratigrafice efectuate de *F.Wanek şi O.Clichici* (1991) asupra depozitelor Badeniene cu intercalaţii de cinerite de la Benesat au condus la concluzia că cineritele din acest perimetru s-au format în condiţii similare tufului de Dej. Datele geologice indică existenţa unor ape oceanice cu salinitate normală, circalitorale, cu un fundament în subsidenţă uşoară (*O.Clichici, 1973; V. Chiurcă şi I.Mârza, 1991; N.Pop et al., 1991; Gh.Damian et al., 1991*).

Ignimbritele apar pe arii restrânse, constituind în anumite zone faciesul dominant al depozitelor piroclastice (Oraşul Nou, Valea Chioarului, Valea Nistrului, Ilba – valea Porcului etc.). Macroscopic, acestea apar ca riolite felsitice sau prezintă structuri de obsidian (*I.Petreuş, 1977; Gh.Ududaşa et al., 1995; N. Anastasiu et al., 1998*). Macroscopic indică fragmente de piatră ponce, feldspat plagioclaz (adularizat), biotit (parţial cloritizat); piroxeni (pseudomorfoze după clorite), adular şi silice. Matricea este vitroasă şi prezintă diferite grade de devitrificare, cu formarea unor structuri mozaicate (textură granofirică). Pe fisuri şi marginile granulelor de sticlă vulcanică sau cristaloclaste au fost evidenţiate alterări parţiale cu formarea cloritului, adularului, silicei, mineralelor argiloase şi / sau carbonaţilor (*tabelul IV.12*). Pe arii restrânse se dezvoltă şi procesul de zeolitizare, cu formarea de clinoptilolit. În multe cazuri, cavităţile din fragmentele

de sticlă vulcanică şi lapilli (de la nivele superioare ale tufului) sunt umplute cu un agregat xenomorf de sanidină şi tridimit. Structura ignimbritelor variază de la partea superioară la partea inferioară, constituenţii fini (pulbere de sticlă vulcanică) fiind concentraţi predominant la partea superioară. Gradul de sortare a acestor varietăţi de tufuri vulcanice este în general slab, constituenţii mineralogici fiind distribuiţi practic întâmplător, ceea ce le conferă un grad relativ ridicat de heterogenitate din punct de vedere structural şi mineralogic (*I.Petreuş, 1977; N.Anastasiu et al., 1998*).

IV.3-2.3. Procese de alterare

Caracteristic pentru depozitele piroclastice din Depresiunea Baia Mare este alterarea bentonitică, proces evidenţiat atât la nivelul tufurilor vulcanice, cât şi la nivelul ignimbitelor, perlitelor sau riolitelor.

1. *Bentonitizarea.* Cele mai afectate de bentonitizare (proces de alterare submarină) par a fi tufurile vitroclastice, ignimbritele şi perlitele (*tabelul IV.12; tabelul A.8-5, anexa 8*). Macroscopic, pot fi urmărite diferitele stadii de alterare ale tufurilor vulcanice, ignimbritelor şi perlitelor (bentonitizare, caolinitizare, limonitizare), până la transformarea completă în bentonită. Deseori este evidenţiată trecerea laterală de la ignimbrite spre tufuri puternic silicifiate (de culoare albicioasă), printr-o zonă intermediară de alternanţe de tufuri şi ignimbrite (*V.Brana et al., 1986; Gh.Ududbaşa et al., 1995*). Din punct de vedere genetic, bentonitele din regiunea Baia Mare sunt legate de procesele de alterare a sticlei vulcanice, a tufurilor vitroclastice Badeniene şi altor roci vulcanice (perlite, riolite, ignimbrite) în: aureole hidrotermale; zone de alterare superficiale; mediul de sedimentare.

În Valea Chioarului au fost identificate două tipuri de bentonite: (a) bentonită halloysitic-zeolitică, care provine, probabil, din alterarea tufurilor vitroclastice şi / sau ignimbritelor; are, în general, o culoare mai închisă (cenuşiu, maro, galaben - maroniu etc.); (b) bentonită montmorillonitică, este alcătuită în proporţie de cca 72 % din montmorillonit şi subordonat: feldspat, mică, cuarţ şi minerale opace; este singura bentonită sodică din România, fiind considerată ca rezultatul alterării hidrotermale a unor dyke-uri riolitice şi / sau perlitelor. Caracteristic pentru bentonita de la Oraşul Nou este absenţa cuarţului din compoziţia mineralogică şi caracterul său sodic.

Mecanismele procesului de bentonitizare şi condiţiile de desfăşurare caracteristice acestui proces nu sunt încă suficient de bine lămurite. Sub aspect chimic, bentonitizarea tufurilor vulcanice şi ignimbritelor din Depresiunea Baia Mare, se caracterizează în linii generale prin (*E.Stoicovici, 1961; I.Mârza şi L. Ghergari, 1967; I.Kalmar, 1975; V.Brana et al., 1986*): (a) scăderea conţinutului

de potasiu şi creşterea corespunzătoare a conţinutului de sodiu; (**b**) variaţii nesemnificative a conţinutului de aluminiu; (**c**) creşterea conţinutului de apă legată; (**d**) levigarea moderată a sulfului. Există încă vii controverse referitoare la natura halmirolitică–diagenetică sau hidrotermală a procesului de bentonitizare a tufurilor vulcanice. Indiferent însă de opiniile exprimate, cert este faptul că, cel puţin pentru cazul depozitelor piroclastice din Depresiunea Baia Mare, între tufurile vulcanice (tufurile de cădere), respectiv ignimbrite, şi rocile înconjurătoare (reprezentate de obicei prin argile, nisipuri şi pietrişuri) au avut loc schimburi de substanţă cu caracter exo- şi endometamorfic. Exometamorfismul se traduce printr-o illitizare avansată şi printr-o deshidratare a hidroxizilor de fier, iar endometamorfismul se evidenţiază printr-o asimilare a Fe^{3+} de către rocile înconjurătoare (*I.Kalmar, 1975; N.Pop et al., 1991*).

2. Illitizarea. Afectează în special fragmentele de sticlă vulcanică şi fenocristalele de feldspaţi, iar după schema lui *Waine – Burnham* (1962) procesul are loc la temperaturi relativ ridicate, presiuni moderate, în medii cu pH slab acid până la neutru. Sub raport cantitativ, illitizarea apare subordonată altor procese de alterare (*I.Mârza şi L.Ghergari, 1967; I.Kalamar, 1975*).

3. Montmorillonitizarea. Afectează în special fragmentele de sticlă vulcanică, cu formare de montmorillonit; fenocristalele de feldspat acid, sanidina şi biotitul par a nu fi afectate de acest proces. Sub aspect cantitativ, montmorillonitizarea este procesul de alterare dominant în cazul tufurilor vulcanice şi ignimbritelor din Depresiunea Baia Mare. După schema lui *Waine – Burnham* (1962), montmorillonitizarea în cadrul faciesului argilitic se desfăşoară în condiţii de temperatură şi presiune scăzute, la un pH alcalin (*I.Mârza şi L.Ghergari, 1967; I. Kalamar, 1975*).

Datele existente referitoare la procesele de alterare a tufurilor vulcanice din România sugerează faptul că, spre deosebire de zeolitizare, procesul de bentonizare a tufurilor vulcanice se poate desfăşura într-un interval mai larg de variaţie a parametrilor fizico-chimici caracteristici ai bazinelor de sedimentare şi nu presupune o selectivitate deosebită în raport cu substratul mineralogico-petrografic afectat de alterare.

4. Zeolitizarea. Sporadic au fost consemnate şi procese de zeolitizare slabe, cu formarea de clinoptilolit şi analcim (< 5 %).

5. Alterări termice şi hidrometasomatice. Tufurile vulcanice din perimetrul Cavnic şi Valea Chioarului sunt parţial afectate termic şi hidrometasomatic – ceea ce a determinat o modificare parţială a structurii şi compoziţiei chimico-mineralogice iniţiale. Cei mai afectaţi de aceste transformări sunt termenii de tranziţie spre tufite şi nivelurile de tufite. În masa ignimbritelor, atât de-a lungul

fisurilor sau canalelor de degazeificare, cât şi în jurul fragmentelor de sticlă vulcanică şi piatră ponce (granule şi matrice) se dezvoltă procese de cloritizare, sericitizare, adularizare, silicifiere, argilizare şi carbonatare. Dintre cristaloclastele componente ale tufurilor vulcanice şi ignimbritelor sunt afectate de procesele de alterare biotitul (cloritizat) şi feldspatul potasic (adularizare, illitizare etc.).

6. Silicifierea. Atât în cazul tufurilor vulcanice, cât şi în cazul ignimbritelor se traduce prin depunerea unor concreţiuni sferoidale de calcedonie sau depuneri de silice, transformări legate de metasomatoza calcarelor grosiere în partea vestică a văii Chioarului. Din punct de vedere termodinamic, silicifierea a avut loc în condiţii de temperatură şi presiune scăzute, într-un mediu cu pH acid şi, după datele mineralogico-petrografice, procesul s-a desfăşurat ulterior bentonitizării (*I. Kalmar, 1975; Gh.Ududbaşa et al., 1995*).

IV.3-3. TUFURILE VULCANICE DIN DEPRESIUNEA ŞIMLEU

IV.3-3.1. Istoric. Ocurenţă

Tufurile vulcanice din Depresiunea Şimleului sunt încadrate în depozite Badeniene (Badenian inferior – după *E.Nicorici, 1972*; *O.Clichici, 1973;* Badenian mediu – după *M.Paucă, 1973*). Depozitele Badeniene aflorează pe arii relativ întinse pe marginea depresiunii, la contactul cu şisturile cristaline din Munţii Mezeş şi mai departe spre nord (*tabelele A.8-1;2, anexa 8*). În interiorul depresiunii acestea aflorează în regiunea Coşei şi la est de Măgura Şimleului. Badenianul din Depresiunea Şimleului are o grosime de cca 100 m (*M.Paucă, 1964*), fiind format din tufuri vulcanice şi marne, subordonat din argile, nisipuri, gresii şi conglomerate. Tufurile riodacitice şi riolitice constituie intercalaţii frecvente în Badenianul inferior şi mediu (*I.Mureşan, 1975*). Grosimea tufurilor vulcanice din Depresiunea Şimleului scade de la nord-est la sud-vest: la Cuceu grosimea tufurilor este de cca 27 m (*O.Clichici, 1973*), spre sud-vest grosimea lor scade până la 10÷12 m, iar spre Tuşa ajunge la câţiva metri (*E.Nicorici,1963*).

Depresiunea Şimleului, comparativ cu celelalte bazine din zona vestică a ţării, prezintă o evoluţie geologică relativ independentă şi o alcătuire litologică şi biostratigrafică particulară (*M.Paucă, 1973; I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; E.Nicorici şi P.Vedinaş, 1981*). Spre deosebire de alte bazine neogene din partea vestică a ţării (care s-au format într-o singură etapă de scufundare), Depresiunea Şimleului s-a format în două etape, ceea ce a determinat o serie de consecinţe importante asupra evoluţiei sale geologice. Una dintre aceste consecinţe se referă la diferenţierea geologică şi stratigrafică a celor două sectoare ale bazinului: sectorul de est şi sectorul de vest. În acest context trebuie precizat faptul că prezenţa tufurilor vulcanice (echivalente tufului de Dej) şi a evaporitelor a fost

semnalată numai în sectorul estic, în timp ce, în sectorul situat la vest de Măgura Şimleului, aceste roci lipsesc (*E.Nicorici, 1972; O.Clichici, 1973, M.Paucă, 1975; E.Nicorici şi P.Vedinaş, 1981, I. Mârza şi L.D.Voiculescu, 1991*).

Tufurile vulcanice din Depresiunea Şimleului au constituit obiectul a numeroase cercetări, acestea fiind relativ bine studiate din punct de vedere petrografic, mineralogic şi geochimic (*I.Mureşan, 1975; L.Literat, 1983; I.Roman et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). Atât prin compoziţia chimico-mineralogică, capacitatea de schimb ionic şi de adsorbţie, cât şi prin caracteristicile lor fizico-mecanice, tufurile vulcanice zeolitizate din Depresiunea Silvaniei au fost în atenţia specialiştilor care au studiat posibilităţile de utilizare a acestor roci în diferite domenii (*I.Roman et al., 1983; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; Al.Marton et al., 1991; A.Bărbat et al., 1991*).

Tabelul IV.13. Compoziţia mineralogică a tufurilor vulcanice din Depresiunea Şimleului.

Minerale	1	2	3	4	5	6
Sticlă vulcanică	10-64	50-66[c]	88-95	74	81-97	85-97
Zeoliţi	5-80[a]	25-30[a]	-	-	-	-
Cuarţ	2-5	5-10	4-8	6,9	6-12	2-9
Feldspaţi	3-6[b]	-	1,5-5[b]	13,2[b]	1,1-5[b]	2-5[b]
Biotit	2-3	3-7	1,5	3,2	0,9-1,5	1-1,5
Limonit; goethit	0,5	< 0,5	urme	urme	urme	urme
Clorit; seladonit	1-2	1-1,2	urme	urme	urme	urme
Calcit	urme	-	urme	urme	urme	urme
Montmorillonit	urme	-	urme	ume	urme	urme
Pirită;rutil;ilmenit;apatit	ume	< 0,5	urme	urme	urme	urme
Tip petrografic	dacitic; riodacitic		riolitic[d]	riodacitic		
Procese de alterare	zeolitizare; argilizare		bentonitizare silicifiere	bentonitizare; silicifiere; carbonatare		

(1) Mirşid-Ortelec; [a]Clinoptilolit şi heulandit; [b]Ortoclazi: 2÷4 % şi plagioclazi: 1÷2 % (*A.Bărbat şi Al. Marton,1989*). (2) Mirşid: [c]Suma: sticlă vulcanică + calcedonie + cristobalit; [a]Clinoptilolit şi heulandit (*I.Bedelean şi S.D.Stoici,1984*). (3) Benesat; [b]Ortoclaz 0,5÷3 % şi oligoclaz 1÷2 %; [d]Vitrocristaloclastic, pelitico-psamitic; litoclaste: < 1% (*I.Mureşan et al., 1975*). (4) tuf vitrocristaloclastic, pelitico-psamitic grosier; [b]Plagioclaz: 10 % şi oligoclaz 3,2 %; litoclaste < 1 % (*I. Mureşan et al.,1975*). (5) tuf vitrocristaloclastic, pelitico-psamitic fin / mediu; [b]Plagioclaz: 0,6÷3 % şi ortoclaz 0,5÷2 %; litoclaste: 0÷1,5 % (*I.Mureşan et al., 1975*). (6) tuf vitrocristaloclastic, pelitico-aleuritic; [b]Plagioclaz: 1÷3 % şi ortoclaz 1÷2 %; litoclaste < 2 % (*I.Mureşan et al., 1875*).

Aflorimente clasice au fost descrise în perimetrele Mirşid, Ortelec, Chilioara, Orman, Bocşa, Benesat, Guruslău, Bandon, Borla etc., atât în deschideri naturale, cât şi în cariere (*tabelele A.8-1;2, anexa 8*). Localizarea tufurilor vulcanice zeolitice (clinoptilolit–heulandit), din partea estică a Depresiunii Şimleului (perimetrele: Mirşid, Ortelec, Chilioara, Benesat etc.), în formaţiunile Badenianului inferior şi mediu, cât şi caracteristicile mineralogico-petrografice şi

chimice, permit corelarea lor cu tuful de Dej din Bazinul Transilvaniei şi cu activitatea ciclului I de erupţie din regiunea Baia Mare (*D.Giuşcă et al., 1973; I. Mureşan, 1975; R.Cosma et al., 1983; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; N.Pop et al., 1991; Gh. Damian et al., 1991; I.Mârza et al., 1991*).

IV.3-3.2. Caracterizare

În aflorimente grosimea tufurilor variază între 15 m (Guruslău – carierele valea Florilor) şi 6,10 m (Bocşa), structura pelitico-aleuritică (Bandon), până la psamitică fină sau medie (Borla, Bocşa, Guruslău), textura masivă, compactă şi spărtura concoidală aşchioasă. În tufuri este vizibilă o stratificaţie fină sau cavernoasă şi o granuloclasare normală. Stratele de tuf sunt, în general, orizontale cu o grosime de 0,15÷3,0 m. Tuful proaspăt are culoarea gri deschis (Bandon, Borla, Guruslău, Mirşid, Ortelec etc.) sau gri-verzuie (Guruslău, Chilioara etc.), iar în masa tufului diaclazele şi planele de stratificaţie delimitează (în frontul carierelor) blocuri ce ajung până la 0,5÷1,0 m^3. Pe diaclaze şi fisuri sunt vizibile depuneri peliculare de oxizi şi oxi-hidroxizi de fier şi de mangan. În general, zăcămintele sunt uniforme şi nu se dispun în strate cu aspect macroscopic atât de evident ca în perimetrul Dăbâca – Păglişa – Stoiana (Bazinul Transilvaniei; jud. Cluj) (*I.Mureşan, 1975; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

Compoziţia mineralogică a tufurilor vulcanice prezintă un grad de variabilitate foarte larg, comparativ cu tufurile sincrone din Bazinul Transilvaniei, diferenţiere vizibilă mai ales sub aspectul conţinutului de zeoliţi (*tabelul A.8-1, anexa 8*). După compoziţia mineralogico-petrografică şi chimică, tufurile badeniene din Depresiunea Şimleului pot fi încadrate în două tipuri petrografice: riolitice şi riodacitice; subordonat apar şi tufuri de natură dacitică. După structura şi textura lor, tufurile vulcanice (în special cele riodacitice) pot fi încadrate în trei tipuri cu frecvenţă de apariţie mai mare: (**a**) tufuri cu structură pelitico-psamitică grosieră; (**b**) tufuri cu structură pelitico-psamitică medie şi fină; (**c**) tufuri cu structură pelitico-aleuritică (*M.Paucă, 1964; 1975; O.Clichici, 1973; I.Mureşan, 1975; I. Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

1.Tufurile riolitice. Au fost identificate la Benesat, ca intercalaţii (cu grosimi de ordinul cenimetrilor şi decimetrilor) între marne nisipoase; au culoarea gri-deschis, textura stratificată. În zona mediană structura tufurilor este pelitico-psamitică mediu granulară, iar spre partea superioară structura devine pelitică până la fin-psamitică. Studiile microscopice au evidenţiat caracterul vitroclastic, structura pelitico-psamitică şi prezenţa în cantitate redusă a fenocristalelor (5÷12 %). Masa fundamentală (88÷95 %) are caracter vitros, conţine intercalaţii lenticulare cu grosimea de 0,5÷4,0 mm de tuf mediu granular şi prezintă

devitrificări şi argilizări (bentonitizări) incipiente (*I.Mureşan, 1975*). Mineralele vulcanoclastice (*tabelul IV.13*) sunt, în general, proaspete, fracturate şi fisurate şi au dimensiuni cuprinse între (0,50÷0,25) – (0,04÷0,0009) mm. Au fost identificate următoarele minerale: cuarţ ortoclaz, oligoclaz şi biotit (în general proaspăt, conţine incluziuni de zircon, iar unele cristale sunt baueritizate). Aportul de material terigen este redus (< 1 %), acesta fiind reprezentat prin: fragmente de şisturi cuarţitice, muscovit, sericit, cuarţ cu extincţie ondulatorie şi oxizi de fier. Prin procese de alterare s-au format acumulări mici şi sporadice de limonit, calcit şi silice criptocristalină (*I.Mureşan, 1975; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989*).

2.Tufurile riodacitice - prezintă tipuri structurale şi texturale mai variate şi un grad de zeolitizare mai avansat decât cele riolitice. Au fost descrise în perimetrele Mirşid, Ortelec, Chilioara, Orman etc. (*I.Mureşan, 1975; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

a) *Tufurile riolitice cu structură pelitico-psamitică grosieră:* au fost identificate la Benesat şi în alte câteva zone din partea de nord-est a regiunii, acestea fiind localizate în părţile inferioare ale orizonturilor. Au culoarea gri cu nuanţă verzuie, sunt friabile, au o textură masivă şi prezintă un grad avansat de bentonitizare. În masa fundamentală argilizată au fost identificate fenocristale de cuarţ, feldspaţi şi biotit (în general, larg dezvoltate). Microscopic se remarcă structura pelitico-psamitică grosieră, textura masivă şi caracterul vitrocristaloclastic (*I.Mureşan, 1975*). Masa fundamentală (cca 75 %) este formată din fragmente aşchioase de sticlă vulcanică (cu un grad avansat de devitrificare şi bentonitizare). În masa argiloasă au fost identificate: agregate microgranulare de calcit (< 0,08 mm), limonit (pelicule sau agregate microlitice), zone cu cuarţin şi lutecit (*I.Mureşan, 1975*). Mineralele vitroclastice (cca 25 %) prezintă un grad avansat de fisurare şi fragmentare, fiind reprezentate prin: cuarţ, plagioclazi (22÷38 % An.; oligoclaz-andezin; maclat sintetic şi cu structură zonară), ortoclaz (slab argilizat ; lipsit de macle), biotit (conţine incluziuni de zircon; slab baueritizat), sporadic apar: zircon şi minerale opace (în special, oxi-hidroxizi de fier) (*tabelul IV.13*). O parte dintre fenocristalele de feldspaţi sunt total argilizate şi pseudomorfozate cu montmorillonit, calcit şi silice criptocristalină (*I.Mureşan, 1975; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989*). Mineralele şi roci terigene (< 1%) sunt reprezentate prin: şisturi cuarţitice, cuarţ (cu extincţie ondulatorie), muscovit, sericit şi sporadic zircon (*I. Mureşan, 1975*).

b) *Tufurile vulcanice riolitice cu structură pelitico-psamitică medie şi fină:* au fost descrise la Chilioara, Mirşid, Guruslău etc. (*tabelul A.8-1, anexa 8*). Au textură masivă şi caracter vitrocristaloclastic. Masa fundamentală (81÷95 %) este vitroasă, fiind formată din fragmente aşchioase de sticlă vulcanică argilizată şi

parţial devitrificată; local SiO_2 (microlite) şi limonit (agregate microgranulare) rezultate prin procese de alterare (*I.Mureşan, 1975; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). Mineralele vulcanoclastice (5÷19%) sunt reprezentate prin: cuarţ, plagioclaz (oligoclaz; macle sintetice; uneori cu structuri zonare), ortoclaz (proaspăt; nemaclat), biotit (proaspăt; bauerizat în porţiunile marginale ale granulelor); sporadic: hornblendă comună şi biotit. Mineralele terigene (0÷1,5%) au dimensiuni mici şi sunt reprezentate prin: şisturi cuarţitice, cuarţ, muscovit, sericit şi foarte rar magnetit (*I.Mureşan, 1975; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989*).

c) *Tufurile riolitice cu structură pelitico-aleuritică:* au fost identificate la Chilioara, Bocşa, Bandon, Borla etc. şi, după datele existente, par să aibă dezvoltarea cea mai largă în Depresiunea Şimleului (*tabelele A.8-1;2, anexa 8*). Au caracter vitroclastic şi textura stratificată (se poate remarca prezenţa microritmurilor fine de sedimentare) (*I.Mureşan, 1975*). Masa fundamentală (85÷97%) este formată din sticlă vulcanică (în stadii incipiente de devitrificare şi argilizare). Mineralele vulcanoclastice (3÷15%) constau din: cuarţ, plagioclaz (20÷27% An.; maclat; uneori cu structură zonară), ortoclaz (nemaclat), biotit (slab cloritizat în porţiunile marginale ale granulelor) şi zircon (*tabelul IV.13*). Mineralele terigene (< 2%) sunt reprezentate prin: şisturi cuarţitice, şisturi cuarţito-sericitoase, cuarţ, muscovit, sericit, calcit şi probabil o parte biotit. Mineralele epigenetice identificate: limonit, silice criptocristalin şi minerale argiloase (*I.Mureşan, 1975*).

Compoziţiile chimice (*tabelul A.8-4, anexa 8*) confirmă caracterul riolitic şi riodacitic al tufurilor vulcanice din Depresiunea Şimleului. Deviaţiile înregistrate în proiecţiile pe diagramele petrochimice (unele tufuri proiectându-se în câmpul dacitelor) sunt datorate proceselor de alterare (în special, zeolitizare) care au antrenat din tufuri o parte dintre elementele chimice cu mobilitate geochimică relativ mare. Materialul terigen fiind prezent în cantităţi relativ reduse a influenţat în mică măsură chimismul acestor tufuri (*I.Mureşan, 1975; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; N.Pop et al., 1991*).

IV.3-3.3. Procese de alterare

Orizonturile reprezentative de tufuri vulcanice din Depresiunea Şimleului sunt intens alterate: argilizare (bentonitizare), calcitizare, zeolitizare, silicifiere, celadonitizare, limonitizare etc. Aceste procese au afectat în special sticla vulcanică şi într-o măsură mai mică cristaloclastele. Au fost evidenţiate cloritizări şi baueritizări ale biotitului şi alterări hidrotermale (în cazul tufurilor vulcanice din jurul horstului cristalin al Măgurii Coşeiului şi a celor situate în apropierea faliilor (*M.Paucă, 1975*).

1. Zeolitizarea: este larg dezvoltată în cadrul tufurilor riodacitice vitrocristaloclastice şi vitroclastice fine şi mediu granulare. Conţinutul de zeoliţi variază între 5÷80 %; zeolitul predominant este clinoptilolitul şi subordonat heulanditul. Depozitele din perimetrul Mirşid-Ortelec sunt reprezentative pentru clinoptilolitul potasic. De obicei, în paragenezele zeolitice apare şi celadonitul (*I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

2. Bentonitizarea: este caracteristică pentru tufurile riodacitice grosiere şi cele riolitice, procesul afectând atât sticla vulcanică, cât şi o serie de cristaloclaste, în special feldspaţii plagioclazi (*I.Mureşan, 1975; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

IV.3-4. TUFURILE VULCANICE DIN DEPRESIUNEA VAD - BOROD

IV.3-4.1. Istoric. Ocurenţă

Sub aspect petrografic şi chimic, produsele piroclastice neogene din Depresiunea Vad-Borod se diferenţiază net de cele descrise în celelalte bazine occidentale post-tectonice (Şimleu, Zarand, Beiuş etc.). În formaţiunile Badeniene şi Sarmaţiene din Bazinul Zarand sunt descrise intercalaţii de piroclastite andezitice şi tufuri vulcanice (*I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; P.Tudoran, 1977; D.Istocescu şi F.Istocescu, 1974* – după *I.Mureşan et al., 1986; I.Petrescu şi E.Nicorici, 1987*), în timp ce formaţiunile similare din bazinele Beiuş şi Vad-Borod nu conţin materiale piroclastice şi tufuri de această natură – *tabelul IV.14; tabelele A.8-1;2, anexa 8* (*M.Paucă et al., 1968; I.Mureşan, 1975; I.Mureşan et al., 1986*).

În Bazinul Vad-Borod (*Chivulescu et al, 1957* - după *I.Mureşan et al., 1986*) au fost descrise aglomerate vulcanice şi tufite de natură riolitică. Studiile geologice şi petrografice efectuate până acum în Bazinul Vad-Borod (aflorimente sau foraje) au indicat prezenţa aglomeratelor riolitice şi a tufurilor vulcanice de natură riolitică până la dacitică (*I.Mureşan et al., 1986; I.Petrescu et al., 1988*). Depozitele sarmaţiene cu intercalaţii de tufuri vulcanice ocupă cea mai întinsă suprafaţă din Depresiunea Vad-Borod, fiind descrise în numeroase deschideri naturale (Vîrciorog, Hota, Lugaşu, Vadu Criş) sau forajele geologice executate în diferitele regiuni ale depresiunii (*I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; I. Mureşan et al., 1986; I.Petrescu et al., 1988*).

Din punct de vedere litostratigrafic, formaţiunile neogene din Bazinul Vad-Borod sunt formate predominant din marne (de diferite tipuri), calcare argiloase, argile calcaroase, marne nisipoase, tufite şi tufuri vulcanice, între care se intercalează niveluri subţiri de argile, gresii, conglomerate şi cărbuni (*I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; I.Mureşan et al., 1986*). În sedimentele neogene (Sarmaţian şi

Pannonian) din Bazinul Vad-Borod, tufurile vulcanice şi tufitele sunt prezente sub forma unor intercalaţii. În aflorimente şi foraje au fost identificate între 3÷20 niveluri de tuf vulcanic, cu grosimi de ordinul centimetrilor, mai rar ajungând la grosimi de 1÷3 m (*I.Mureşan et al., 1986*).

IV.3-4.2. Caracterizare

Tufurile vulcanice din Depresiunea Vad-Borod au culoarea gri-deschis sau alb, structură psamitică până la pelitico-aleuritică şi o textură fin stratificată. Microscopic tufurile prezintă frecvent o structură vitroclastică sau vitrocristaloclastică şi mai rar structură cristalovitroclastică. Textura este în mod constant stratificată. Din punct de vedere mineralogico-petrografic au fost descrise tufuri riolitice (cele mai frecvente), riodacitice şi dacitice – *tabelul IV.14* ; *tabelul A.8-4, anexa 8* (*I.Mureşan et al., 1986*).

1. Tufurile riolitice: prezintă structură vitrocristaloclastică şi vitroclastică. Masa fundamentală (cca 30÷80 %) este vitroasă (sticlă vulcanică; parţial devitrificată) în care sunt înglobate fragmente minerale: cuarţ, feldspaţi ortoclazi (în general proaspeţi), feldspaţi plagioclazi (28÷30 % An.; oligoclaz–andezin; proaspeţi), biotit (parţial cloritizat şi baueritizat), muscovit-cloritul (apare sporadic; prezintă fenomene de hidroliză), minerale opace (magnetit, pirită, marcasită), rutil, zircon, apatit (de obicei cu incluziuni de feldspaţi), calcit (apare sporadic, sub formă de plaje), hidroxizi de fier şi fragmente litice (de natură andezitică şi dacitică). Mineralele argiloase (12÷35 %) sunt incolore sau brun-deschis şi sunt reprezentate prin montmorillonit şi illit, în amestec intim cu silice criptocristalină. În masa argiloasă apar agregate formate din granule micronice de minerale opace (marcasită şi pirită, parţial limonitizate).

2. Tufurile dacitice: prezintă structură vitrocristaloclastică şi vitroclastică. Masa fundamentală (30÷80 %) este vitroasă (sticlă vulcanică, parţial devitrificată) în care sunt înglobate fragmente de minerale: cuarţ, feldspaţi ortoclazi (proaspeţi), feldspaţi plagioclazi (28÷33 % An., oligoclaz-andezin; proaspeţi), biotit (uneori aproape total deferizat) hornblendă verde (parţial cloritizată), minerale opace – *tabelul IV.14* (*I.Mureşan et al., 1986*).

După compoziţia chimică (*tabelul A.8-4, anexa 8*), tufurile vulcanice din Bazinul Vad-Borod au caracter acid, corespunzător riolitelor, riodacitelor şi dacitelor. Conţinutul de SiO_2 variază între 67÷71,43 % şi conţinutul de elemente alcaline variază între 3,71÷5,88 %. În concluzie, tufurile din Depresiunea Vad-Borod sunt riolitice, riodacitice şi dacitice, cu structură vitroclastică, vitrocristaloclastică şi mai rar cristalovitroclastică. Sunt formate din sticlă vulcanică (35÷97 %), minerale argiloase (15÷35 %), fragmente de fenocristale

(5÷20 %): feldspaţi, cuarţ, biotit, hornblendă (rar), apatit, zircon, minerale opace şi minerale secundare: montmorillonit, sericit, clorit şi calcit.

IV.3-4.3. Procese de alterare

Gradul de alterare a tufurilor vulcanice din Depresiunea Vad-Borod este relativ redus, extinderea şi intensitatea cea mai mare având-o argilizarea. Silicifierea şi calcitizarea, deşi apar în mod constant, au o extindere redusă. Mineralele argiloase rezultate prin alterarea sticlei vulcanice şi parţial a fenocristalelor sunt montmorillonitul şi illitul, care apar de obicei în amestec intim cu silicea criptocristalină. Zeolitizarea apare rar şi are o extindere extrem de redusă; zeoliţii identificaţi sunt reprezentaţi prin clinoptilolit, heulandit şi mordenit. După cele mai multe opinii, procesele de alterare a tufurilor vulcanice din Depresiunea Vad-Borod sunt de tip halmirolitic-diagenetic.

Tabelul IV.14. Compoziţia mineralogică (%) a unor tufuri vulcanice din România.

Minerale	Depresiunea Vad-Borod		2 Perşani-Racoş	3 Slănic (Prahova)	4 Nereju (Vrancea)
	1-a	1-b			
Sticlă vulcanică	35-97	30-80	84-99	15-20	-
Zeoliţi	-	-	43-87[(b)]	10-80[(b)]	50-60[(b)]
Curaţ	3-10	1-15	1-6	1-2	12
Feldspaţi	1-20[(a)]	5-19[(a)]	0-10	< 1	5-7[(a)]
Biotit	1-7	1-5	0-2	-	-
Muscovit,sericit	0-1,5	-	0-1	-	-
Calcit	0-1	-	0-5	3/5	< 5[(c)]
Minerale opace	0-0,5	0,2-0,5	-	-	-
Minerale argiloase	12-35	-	-	-	-
Tip petrografic	riolitic	dacitic	dacitic	dactic	dacitic
Procese de alterare	argilizare silicifiere	argilizare	zeolitizare argilizare seladonitizare	zeolitizare seladonitizare argilizare	zeolitizare argilizare

(1) Depresiunea Vad-Borod; (1-a): [(a)]Suma: (sanidină + ortoză + plagioclazi); (1-b): [(a)]Feldspaţi ortoclazi: 2÷8 % şi plagioclazi 3÷11 % (*I.Mureşan et al., 1986*). (2) Perşani-Racoş; [(b)]Clinoptilolit, analize prin difracţie cu raze X (*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). (3) Slănic (jud. Prahova); [(b)]Clinoptilolit, analize prin difracţie cu raze X; mice + clorit < 1 %; magnetit + limonit < 1% (*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). (4) Nereju (jud. Vrancea); [(a)]Plagioclazi; [(b)]Predominant analcim; subordonat clinoptilolit şi heulandit; [(c)]Calcit + dolomit; mai conţine: piroxeni < 1 %; amfiboli < 1 % şi glauconit 16 % (*A.Bărbat şi Al. Marton, 1989*).

IV.3-5.TUFURILE VULCANICE DIN ALTE DEPRESIUNI OCCIDENTALE

În depozitele neogene din aproape toate depresiunile occidentale atât cele intramontane (Brad-Săcărâmb, Zlatna-Almaş, Roşia Montana etc.), cât şi cele adiacente Bazinului Transilvaniei (Beiuş, Zarand, Culoarul şi Depresiunea Mureşului etc.) au fost puse în evidenţă intercalaţii de roci tufogene, reprezentate prin tufuri vulcanice de cădere, tufuri lapillice şi tufite (*tabelele A.8-1;2, anexa 8*).

În general, datele petrografice, mineralogice şi chimice referitoare la orizonturile şi nivelurile de tufuri vulcanice identificate în diferite depresiuni occidentale sunt extrem de puţine şi nu permit decât o caracterizare sumară a acestor ocurenţe de tufuri vulcanice.

1. Depresiunea Zarand. În depozitele Badenian superioare şi Sarmaţiene din Depresiunea Zarand (perimetrul Minişul de Sus; Miniţel etc.) au fost descrise intercalaţii de tufuri vulcanice şi tufite, cu grosimi de cca 0,30 m, de natură andezitică (*E.Nicorici, 1963; E.Nicorici şi A.Sagatovici, 1970; V.Codrea et al., 1991; A.Hadnagy, 1991; I.Bedelean et al., 1991*). În perimetrul Miniş, *I.Bedelean et al.* (1991) au descris în cadrul formaţiunilor sedimentare neogene un complex piroclastic ce constă din brecii vulcanice, tufuri lapillice şi tufuri de cădere.

În deschiderile naturale şi în carierele pentru exploatarea diatomitelor din perimetrul Miniş sunt vizibile mai multe niveluri subţiri de tufuri vulcanice andezitice intercalate în formaţiuni Badeniene şi Sarmaţiene. Tufurile vulcanice intercalate în formaţiunile Badenianului superior au grosimi de 0,3÷2,0 m, structura cristalo-lito-vitroclastică, cu predominanţa variatăţilor vitroclastice şi caracter andezitic (*A.Sagatovici şi N.Anastasiu, 1972* – citat după *I.Bedelean et al., 1991*). Cristaloclastele şi fragmentele de roci sunt prinse într-o matrice vitroasă, frecvent argilizată şi impregnată cu hidroxizi de fier. Cristaloclastele care intră în compoziţia mineralogică a acestor tufuri vulcanice sunt reprezentate prin: feldspaţi plagioclazi, piroxeni; subordonat: hornblendă (*I.Bedelean et al., 1991*). Litoclastele sunt reprezentate prin fragmente andezitice, cuarţite şi şisturi cuarţ-sericitice. Formaţiunile Badenian superior – Sarmaţian inferior conţin cca 15 niveluri de tufuri constând din tufuri de cădere şi tufuri lapillice (cele mai frecvente) dispuse alteranant, cu grosimi de 10÷15 m. Tufurile lapillice au matrice vitroasă, formată din sticlă vulcanică parţial argilizată şi impregnată cu hidroxizi de fier. În compoziţia mineralogică a acestora intră: feldspaţi plagioclazi, amfiboli, piroxeni şi litoclaste andezitice (*I.Bedelean et al., 1991*).

Formaţiunile Volhinian superior studiate în perimetrul Miniş cantonează un complex de depozite diatomitice în alternanţă cu tufuri vulcanice de natură andezitică (*A.Sagatovici şi N.Anastasiu, 1972* – citat după *I.Bedelean et al., 1991*). Tufurile vulcanice, atât cele de cădere, cât şi cele lapillice, sunt formate dintr-o matrice vitroasă care prezintă urme de alterare incipientă. Cristaloclastele care intră frecvent în compoziţia mineralogică a acestor tufuri sunt reprezentate prin: feldspaţi plagioclazi, hornblendă verde, augit, hipersten, minerale opace, pirită şi magnetit. În treimea inferioară a complexului tufo-diatomitic au fost identificate intercalaţii şi microorizonturi reprezentate prin tufuri mafice de cădere (de culoare cenuşiu-negricioase). Sub aspect mineralogic, în aceste niveluri se

realizează o concentrare a fracţiunilor grele din tufuri (până la 60 %), reprezentate prin: augit, hipersten, hornblendă verde, magnetit şi rutil, restul fiind fracţiunea uşoară şi un amestec de compuşi organici, care au şi rol de liant.

2. Culoarul Crişului Alb. În depozitele neogene din Culoarul Crişului Alb (atât în zonele marginale, cât şi spre interior) sunt dezvoltate formaţiuni vulcanogene reprezentate, în cea mai mare parte, prin aglomerate şi tufuri vulcanice de vârstă Badenian inferior (*P.Tudoran, 1983; I.Petrescu et al, 1988*).

3. Depresiunea Brad – Săcărâmb. În perimetrul Vlădeşti (valea Sîrbi) jud. Hunedoara au fost citate aglomerate şi cinerite andezitice miocene.

IV.4. TUFURILE VULCANICE DIN DEPRESIUNEA CARANSEBEŞ

Formaţiunile neogene (Badenian inferior) din Depresiunea Caransebeş, care cantonează depozitele de cărbuni (lignit), conţin mai multe intercalaţii de tufuri vulcanice şi tufite. În acest complex sedimentar au fost identificate şi descrise cca 3÷4 orizonturi principale de tufuri vulcanice (*E.Nicorici et al., 1981; L.Ghergari et al., 1991*). Un studiu petrografic şi mineralogic amănunţit asupra tufurilor vulcanice din sectoarele Balta Sărată şi Zerveşti a fost efectuat de *L. Ghergari et al.* (1991), indicând natura riodacitică a acestor tufuri şi similitudinile stratigrafice cu tuful de Dej din Bazinul Transilvaniei.

Orizonturile de tufuri bazale şi medii indică o singură secvenţă de sedimentare şi constau dintr-o succesiune de tufuri vitrocristaloclastice (în bază) şi tufuri vitroclastice (către partea superioară). Între acestea se intercalează frecvent niveluri subţiri de tufuri argiloase, marne şi materiale vegetale incomplet carbonizate. Tufurile vitroclastice din orizonturile bazale sunt formate dintr-o masă fundamentală vitroasă argilizată (bentonitizată) în care sunt prinse cristaloclastele şi litoclastele. Cristaloclastele sunt reprezentate prin: feldspaţi (oligoclaz ≈ 10 % şi sanidină ≈ 10 %; alteraţi prin metasomatoză alcalină), cuarţ (≈ 10 %), biotit şi subordonat: apatit şi marcasită. Conţinutul de litoclaste (maxim 15 %) sunt reprezentate prin: argile, conglomerate şi cărbuni (lignit).

Tufurile vitrocristaloclastice din orizonturile medii sunt similare din punct de vedere calitativ cu cele din orizonturile bazale, diferenţa constând în conţinutul mai ridicat în cristaloclaste (≈ 30 %). Caracteristic pentru orizonturile medii este prezenţa tufurilor vitrocristaloclastice cu structură stratificată, constând dintr-o alternanţă de micronivele vitro- şi cristalovitroclastice. Matricea acestor tufuri constă din sticlă vulcanică intens bentonitizată. Cristaloclastele (20÷30 %) sunt reprezentate prin: feldspaţi plagioclazi, sanidină, cuarţ şi subordonat: biotit, muscovit, zircon şi calcit. Frecvent, tufurile stratificate conţin niveluri subţiri de lignit (se remarcă un conţinut relativ ridicat de pirită şi / sau marcasită 5÷10 %).

Tufurile vitroclastice au în general granulaţie medie şi fină, fiind intens bentonitizate. Matricea montmorillonitică conţine fragmente de sticlă vulcanică, litoclaste şi cristaloclaste: plagioclazi, sanidină – uneori cu aspect vitros, cuarţ, biotit şi subordonat: apatit, zircon, pirită şi marcasită. Granulaţia materialului cineritic scade spre partea superioară, iar raportul sticlă vulcanică / cristaloclaste este favorabil sticlei vulcanice în nivelurile superioare ale orizonturilor.

Compoziţia chimică şi mineralogică (*tabelul A.8-4, anexa 8*) nu indică procese de alterare cu extindere semnificativă. Singurul proces de alterare semnificativ îl reprezintă bentonitizarea, cu extindere ceva mai mare în partea sudică a perimetrului Balta Sărată. În acest sector bentonitizarea este predominant montmorillonitică. În sectorul nordic al perimetrului amintit, *L. Ghergari şi Şt. Nicolescu* (1987) au pus în evidenţă un nou mineral din grupa smectitelor – tibiscumitul, care rezultă prin halmiroliza sticlei vulcanice.

IV.5. TUFURILE VULCANICE DIN DEPRESIUNEA BRAŞOV

Orizontul tufului de Dej cunoaşte o extindere semnificativă şi în interiorul Depresiunii Braşov (*tabelele A.8-1;2, anexa 8*). În defileul Oltului, la est de localitatea Racoşul de Jos, orizontul tufului de Dej are o grosime de cca 150 m, se dispune direct peste calcarele jurasice şi suportă marnele şi calcarele nisipoase Badeniene cu eflorescenţe saline şi izvoare sărate din jurul Racoşului (*M.Oncescu, 1965; I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974*). Tufurile vulcanice sunt vizibile în aflorimente naturale sau deschise în cariere de exploatare. A fost interceptat şi de numeroase foraje geologice executate în mai multe puncte ale depresiunii (*I. Mârza et al., 1991*). Reprezentative sunt aflorimentele din perimetrele Racoş, Perşani, Şinca Veche etc. (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; V.Brana et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

Tufurile vulcanice din perimetrul Perşani-Racoş au aspect omogen, compacte, bine cimentate, textură masivă. Structural predomină tufurile vitroclastice şi cristalovitroclastice. Sunt intens zeolitizate, conţinutul de zeoliţi variind între 30÷87 % (*tabelul IV.14*). Singurul zeolit citat în tufurile din acest perimetru este clinoptilolitul, predominantă fiind forma potasică a acestuia (*I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

IV.6. TUFURILE VULCANICE DIN MUNŢII TRASCĂU

Prezenţa mineralelor zeolitice în sectorul Munţilor Trascău a fost semnalată în diferite studii şi rapoarte geologice, fără a se detalia însă aspectele legate de ocurenţa acestor minerale în formaţiunile sedimentare. O caracterizare amănunţită a tufurilor vulcanice din acest perimetru a fost realizată de *E. Gandrabura* (1981), în studiul mineralogic, petrografic şi geochimic al eruptivului

mezozoic din Munţii Trascău. Din punct de vedere petrografic, tufurile vulcanice cantonate în formaţiunile mezozoice din Munţii Trascău sunt de tip andezitic şi de tip riolitic (*tabelele A.8-1; 2; 4, anexa 8*).

1. Tufurile andezitice. Apar la diferite niveluri în cadrul complexului andezitic-lateandezitic, intercalate între aglomerate sau curgeri de lave. Prezintă o stratificaţie evidentă în toate cazurile (chiar şi în cazul nivelurilor cu grosimi reduse), fiind accentuată de procesele de alterare hipergenă care au condus la depunerea unei pelicule de limonit pe planele de stratificaţie. Grosimea orizonturilor variază de la câţiva centimetri până la câţiva metri (uneori sunt vizibile acumulări cu grosimi relativ mari, de ordinul zecilor de metri – tufurile vulcanice din valea Hăjdate, care sunt deschise pe o grosime de cca 50 m). Caracteristic pentru aceste tufuri este extinderea neuniformă (atât pe verticală, cât şi lateral) şi dispunerea alternantă cu niveluri de aglomerate vulcanice, reprezentative fiind cele din pârâul Rachiş (4÷5 orizonturi de tuf cu grosimi de 4÷12 m) şi pârâul Tur. De cele mai multe ori, trecerea de la tuf la aglomerate se realizează brusc. Tufurile din complexul andezitic-lateandezitic au culoare gri-cenuşie până la gri-verzuie şi textură paralelă. Macroscopic, prezintă o omogenitate relativă (*E.Gandrabura, 1981*).

După compoziţia minealogică, structură şi granulometrie au fost delimitate următoarele tipuri: (**a**) tufuri feldspatice; (**b**) tufuri hornblendice; (**c**) tufuri cuarţoase. Acestea se pot prezenta sub diferite varietăţi, de la vitroclastice (cele mai numeroase), până la cristaloclastice (*E.Gandrabura, 1981*).

2. Tufurile riolitice. Au o frecvenţă mai redusă şi se deosebesc net de cele andezitice prin poziţia lor superioară şi culoarea verde (diferite nuanţe) caracteristică. Apar cel mai frecvent în partea nordică (Cheile Turului), apariţii ale acestora fiind semnalate cu o frecvenţă mai redusă şi în partea sudică a zonei (bazinul văii Albe). În majoritatea cazurilor apar stratificate, cu aspect rubanat şi caracter vitros. Sunt roci mai dure decât tufurile andezitice, au culoarea verde-cenuşiu până la verde-închis şi o compoziţie relativ uniformă.

Tufurile vulcanice din această zonă, atât cele andezitice cât şi cele riolitice, au fost afectate de alterări hidrotermale, însă în mod diferit. Tufurile riolitice au fost alterate într-o măsură mai mică decât cele andezitice. Ca procese de alterare au fost evidenţiate: sericitizarea, cloritizarea, caolinitizarea, calcitizarea, silicifierea şi zeolitizarea (*E.Gandrabura, 1981*). Cloritizarea a afectat mineralele melanocrate (piroxeni şi hornblendă) şi masa fundamentală vitroasă a tufurilor. Cloritul format se poate asocia cu calcitul. Zeolitizarea se traduce prin depunerea, pe fisurile matricii vitroase a rocii sau sub formă de filonaşe, a zeoliţilor impregnaţi cu hematit. Frecvent apar ocurenţe monozeolitice sau

asociate cu sulfuri. Zeoliţii pot să apară şi asociaţi cu calcit. Prezenţa asociaţiei sericit-clorit-calcit sugerează influenţa unui metamorfism hidrotermal, echivalent faciesului şisturilor verzi. Prezenţa zeoliţilor indică procese de temperatură scăzută, caracteristic faciesului zeolitic.

IV.7. TUFURILE VULCANICE DIN AVANTFOSA CARPATICĂ

Epocile alpine în avant-fosa carpatică sunt caracterizate de prezenţa cineritelor Turoniene riolitice (valea Buzăului, valea Teleajenului etc.), a cineritelor riodacitice bentonitizate Oligocene (Vălenii de Munte, valea Trotuşului, valea Slănicului, valea Moldovei etc.) şi a tufurilor riolitice şi riodacitice (tufuri cu globigerine) zeolitizate Badeniene (perimetrele: Slănic – Câmpina – Apostolache, jud. Prahova; Nereju – jud. Vrancea; Govora – Ocnele Mari, jud. Vâlcea etc.) – *tabelele A.8-1;2, anexa 8* (*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991*).

IV.7-1. Perimetrul Piatra Verde–Slănic (jud. Prahova)

Tufurile vulcanice din acest perimetru, prin compoziţia chimică şi capacitatea de schimb ionic, sunt similare cu tufurile vulcanice din perimetrul Mirşid-Ortelec (jud. Sălaj). Zăcământul nu a fost încă studiat în detaliu din punct de vedere mineralogic şi geochimic. Tufuul are culoare verde, este compact şi omogen. Din punct de vedere petrografic (*tabelele IV.11;23*) este de tip dacitic. Prezintă un grad avansat de alterare, ca intensitate şi extindere remarcându-se: zeolitizarea, argilizarea, calcitizarea şi slicifierea. Conţinutul mediu pe zăcământ este de cca 60 %, însă în unele zone poate atinge valori de 70÷80 %. Zeolitul predominant este clinoptilolitul (*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). După o serie de opinii, tuful este monozeolitic.

IV.7-2. Perimetrul Nereju (jud. Vrancea)

Formaţiunea cenuşie din perimetrul Nereju are o litologie remarcabil de uniformă, însă aupra conţinutului şi extinderii ei stratigrafice există câteva puncte de vedere contradictorii. Termenii arenito-lutitici din cadrul acestei formaţiuni admit şi intercalaţii piroclastice, respectiv tufuri vitroclastice de natură dacitică şi gresii tufacee – *tabelele A.8-1;2, anexa 8* (*H.Nichiforescu şi T.Nichiforescu, 1973; C.Grasu et al., 1999*).

I.Stan (1959) citează prima dată în valea Zăbalei un nivel de tufuri vulcanice situate stratigrafic sub tuful de Slănic (echivalent cu tuful de Dej), pe care l-a denumit „*tuf de Nereju*". Acesta a mai fost întâlnit, cu variaţii litofaciale şi de grosime, din valea Slănicului de Buzău şi până în valea Putnei (Vrancea) (*Vasilescu et al., 1967; Stoica et al., 1970* – citat după *H.Nichiforescu şi T. Nichiforescu, 1973*). Mai bine studiate din punct de vedere mineralogic şi

petrografic au fost aflorimentele din perimetrele: Nereju, Spulber, Andreiaşu, Reghiu, Zăbala, Dealul Negru etc. (*tabelul A.8-1, anexa 8*), unde „tuful de Nereju" apare în mod constant asociat cu şisturi dolomitice (*V.Brana et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; C.Grasu et al., 1999*). Din punct de vedere mineralogic se deosebeşte de tuful vulcanic din perimetrul Slănic (jud. Prahova) prin conţintul apreciabil de biotit (cca 5 % din masa rocii) şi devitrificarea mai avansată a sticlei vulcanice (*H.Nichiforescu şi T.Nichiforescu, 1973*).

În perimetrul Nereju, succesiunea stratelor este următoarea: în bază, un strat de tuf cu aspect macroporos de culoare cenuşiu verzui; urmează intercalaţii de arenite (brun–cenuşii); tuf cu porozitate medie (alb–cenuşiu) şi un tuf fin cu aspect poros la partea superioară. Pe versantul drept al pârâului Meteoru grosimea complexului este de cca 40 m. Analiza în secţiuni subţiri indică o textură cristaloblastică în principal şi vitroclastică în subsidiar. Tuful este de tip dacitic, intens zeolitizat. Conţinutul de zeoliţi este de cca 50÷60 %, zeolitul predominant fiind analcimul; subordonat mai apar clinoptilolitul şi heulanditul – *tabelul IV.14* (*A.Bărbat şi Al. Marton, 1989*).

„*Tuful de Năruja*". A fost pus în evidenţă prima dată pe o serie de afluenţi stânga ai văii Zăbala, la est de localitatea Năruja, de *Voiculescu şi colab.* (1967), care îl consideră ca lame de şariaj în formaţiunea sării, atribuindu-i totodată vârsta Oligocenă (după *H.Nichiforescu şi T.Nichiforescu, 1973*). Tuful de Năruja a fost urmărit aproape continuu pe cca 10 Km lungime între valea Zăbalei şi valea Putnei (Vrancea) în diferiţi solzi ai unităţii pericarpatice. Acelaşi nivel a fost observat şi în bazinul râului Râmnicul Sărat, pe pârâul Palanca, unde are o grosime de cca 1,5 m şi este reprezentat prin marno-argile slab tufacee, biotitice, alb-cenuşii. Subliniem faptul că în legătură cu extinderea stratigrafică, vârsta geologică şi constituţia mineralogico-petrografică a acestui tuf în literatura de specialitate există câteva opinii contradictorii (*H.Nichiforescu şi T.Nichiforescu, 1973; C.Grasu et al., 1999*). Analiza microscopică indică un tufit argilo-marnos, cu structură pelitomorfă şi textură masivă, în care materialul piroclastic formează cca 50 % din masa rocii, fiind reprezentat prin: sticlă vulcanică acidă (≈ 10 % biotit, feldspaţi plagioclazi şi cuarţ). După datele existente, tuful de Năruja se deosebeşte de tufurile de Slănic şi de Nereju printr-un conţinut mai scăzut de sticlă vulcanică şi un conţinut mai ridicat de biotit.

IV.7-3. Alte ocurenţe de tufuri vulcanice

În cadrul formaţiunii de Pridvara (Turonian – Senonian inferior), între valea Buzăului şi valea Teleajenului (Unitatea flişului convolut) au fost puse în evidenţă mai multe niveluri de materiale piroclastice (cineritice) – *tabelele A.8-1;2, anexa*

8 - cunoscute în literatura de specialitate sub numele de „*Complexul tufului de Floroaia*". Tufurile şi tufitele din acest complex au caracter cristalovitroclastic sau cristaloclastic şi sunt intens bentonitizate (*T.Neagu et al., 1991*).

În semifereastra Bistriţa–Rîşca, Oligocenul sinclinalului Slătioara–Arşiţa Caprei, cantonează frecvent niveluri de tufuri vulcanice şi tufite bentonitizate, respectiv bentonite – *tabelele A.8-1;2, anexa 8*, (*C.Grasu et al., 1981; 1988; 1995; 1999*). Tufurile bentonitizate şi bentonitele din această zonă sunt intercalate în orizontul de menilite şi disodile superioare (*C.Catană et al., 1982*). Tufurile sunt intens alterate: bentonitizare, montmorillonitizare şi slab zeolitizate. Natura petrografică a acestor roci este încă discutabilă.

Caracterul specific al formaţiunilor de Cirnu (Sidău) din Unitatea de Tarcău şi a formaţiunilor de Bota din Unitatea de Audia este dat de prezenţa materialului piroclastic şi a concreţiunilor feromanganoase, recunoscute pe întreg arcul carpatic (România, Ucraina, Polonia), în intervalul stratigrafic Vraconian–Turonian (*Gr.Alexandrescu et al., 1991; C.Grasu et al., 1999*). *Tufuł de Poiana Uzului*, descris în această zonă, reprezintă un complex care constă din alternanţa ritmică de tufuri, tufite şi argile piroclastogene şi produsele lor de alterare (directe şi indirecte): argile bentonitice, radiolarite etc. Se consideră că materialul de origine vulcanică are o dublă provenienţă: o parte constă din depunerile directe (transport eolian), iar o parte provine din depunerile iniţiale pe suprafeţele uscate învecinate centrelor de erupţie, transportate ulterior pe cale acvatică. Alterarea predepoziţională a materialului vulcanic a contribuit la formarea argilelor verzi în care este încorporat şi *tufuł de Poiana Uzului*.

IV.8. TUFURILE VULCANICE DIN VORLAND

Epocile neoalpine sunt caracterizate în Vorland prin pezenţa nivelurilor cineritice andezitice (Nuţasca–Ruseni, jud. Bacău) şi dacitice (Hudeşti, jud. Botoşani) din Platforma Moldovenească şi a celor din Platforma Valahă (Dămaşa, Drăgăneşti–Olt) – *tabelele A.8-1;2, anexa 8*. Studiul acestor orizonturi cineritice a generat vii controverse referitoare la natura lor petrografică, compoziţia chimico-mineralogică, modelul genetic şi localizarea centrilor de erupţie care au furnizat materialul vulcanic ce intră în compoziţia lor. Deşi au fost formulate diverse interpretări, aceste probleme nu au încă soluţii clare şi precise (*I.Mârza et al., 1991*).

IV.8-1. Tufuł de Hudeşti (jud. Botoşani)

Aflorează în partea de nord-est a Platformei Moldoveneşti, în perimetrul localităţii Hudeşti (jud. Botoşani). Este vizibil în versantul drept al râului Prut şi pârâul Harabagiul în perimetrul localităţii Hudeşti (*L.Ionesi et al., 1991*). Prezenţa

acestui tuf vulcanic a fost semnalată prima dată de *I.Simionescu* (1920), care îl consideră de tip andezitic şi îi atribuie vîrsta Bugloviană. Studiile efectuate ulterior de *L.Ionesi et al.* (1981; 1982; 1991) au indicat pentru tuful de Hudeşti o vârstă Buglovian superioară şi natura dacitică, fiind asemănător din punct de vedere petrografic tufului de Dăneşti din Munţii Harghita.

Tuful de Hudeşti are o grosime de 1,80÷5,0 m, fiind intercalat în depozitele Sarmaţianului inferior, în care stă peste argilele illitice de Bajura, fiind acoperit de argilele bentonitice de Darabani-Mitoc. Are o structură predominant vitroclastică şi subordonat vitroclastică, este nezeolitizat şi prezintă urme de alterare avansată (argilizare, silicifiere, calcitizare etc.) (*L.Ionesi et al., 1991*). Compoziţia mineralogică a tufului de Hudeşti este următoarea: sticlă vulcanică (40÷90 %; parţial devitrificată), cuarţ (2÷30 %), feldspaţi (plagioclazi: 1÷7 % şi ortoclaz), biotit (≈ 0,5 %, parţial cloritizat), hornblendă, zircon şi litoclaste. Prin transformarea componenţilor primari s-au format următoarele minerale de neoformaţie: calcit, sericit, clorit, cuarţ, calcedonie, hematit şi minerale argiloase; foarte rar a fost întâlnit şi glauconit (*L.Ionesi et al., 1991*).

Absenţa componentelor alogene (minerale, litoclaste), remarcată de *I.Simionescu* (1920) şi ulterior de *L.Ionesi et al.* (1991), denotă că materialul vulcanic a fost transportat pe cale aeriană, iar acumularea s-a realizat în bazin salmastru marin. Erupţia vulcanică, transportul şi acumularea s-au realizat în Sarmaţianul inferior, respectiv în Buglovianul superior. Sursa cenuşii vulcanice nu poate fi decât Orogenul Carpatic, fie aparatele vulcanice de pe latura sa vestică (Oaş-Gutîi), fie cele de pe latura estică dar de la care nu se mai păstrează vestigii (*L.Ionesi et al., 1991*). Această problemă nu este încă pe deplin lămurită.

IV.8-2. Orizontul cineritic de Nuţasca–Ruseni

Cineritele meoţiene andezitice din perimetrul Nuţasca-Ruseni (jud. Bacău) au fost amplu studiate de *P.Jeanrenaud* (1961; 1965; 1969; 1971; 1995), pentru care acesta a propus numele de „*Orizont cineritic de Nuţasca–Ruseni*". În Platforma Moldovenească cineritele andezitice au o extindere mult mai mare decât se apreciase iniţial. Ca volum de material cineritic şi ca arie de distribuţie spaţială, acestea sunt comparabile cu cineritele neogene din Bazinul Transilvaniei, însă nu sunt zeolitizat.

Orizontul cineritic de Nuţasca-Ruseni constituie unul dintre dintre cele două orizonturi distincte ale Meoţianului din Platforma Moldovenescă, şi anume orizontul inferior. Este format din trei bancuri cineritice, despărţite între ele prin depozite de nisipuri şi marne argiloase. Materialul vulcanic este reprezentat prin

fragmente sticloase (de culoare brună, optic inactive), cristale de piroxeni (hipersten), feldspaţi plagioclazi (de obicei andezin) – cinetite andezitice cu piroxeni. Fragmentele de sticlă vulcanică conţin granule de magnetit. La materialul de origine vulcanică se mai adaugă şi materialul detritic prezent sub formă de granule de cuarţ. În general, cantitatea de cuarţ creşte de la vest către est, concomitent cu trecerea cineritelor în cinerite nisipoase şi nisipuri cineritice. În unele puncte, cineritele conţin concreţiuni, cimentul acestora fiind constituit din calcit. Concreţiunile din interiorul bancurilor cineritice au aspectul unor gresii foarte dure, de culoare gri sau gri-vânătă, până la vânătă-albastruie. Peste orizontul cineritic de Nuţasca-Ruseni urmează orizontul superior al meoţianului în continuitate de sedimentare (*N.Macarovici, 1955; 1960; A.Chelărescu et al., 1956; P.Jeanrenaud, 1961;1965;1971; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; L.Ionesi, 1995; P.Jeanrenaud şi A.Saraiman, 1995*).

Caracteristic pentru aspectul cineritelor de Nuţasca-Ruseni este bobul grosier, uneori semănând cu gresii slab cimentate, iar alteori cu un nisip presat. Culoarea lor este uşor galben-verzuie. Bancurile cineritice sunt străbătute de fisuri verticale umplute cu o pastă calcaroasă, depusă probabil de apele de infiltraţie. În sectorul estic al regiunii, între valea Bârladului şi valea Prutului, orizontul cineritic are grosimea de 10÷20 m şi poate fi urmărit pe toată grosimea sa în numeroase deschideri naturale (la est de Vaslui, Bahnari, Muntenii de Jos, Zăpodeni, Brădeşti, Oţeleni). În sectorul vestic al regiunii (între valea Bârladului şi Siret, orizontul cineritic nu este vizibil decât parţial. În acest sector grosimea orizontului creşte treptat de la est către vest. În partea mediană a acestei regiuni orizintul cineritic are grosimea de 30÷40 m, grosimea maximă (70÷80 m) fiind înregistrată între valea Răcătău şi Siret (*Al.Chelărescu et al., 1956; L.Ionesi, 1994; P.Jeanrenaud şi A.Saraiman, 1995*).

Depozitele cineritice din întreaga zonă neogenă a Carpaţilor Orientali au fost considerate ca fiind cenuşă vulcanică care a fost trasportată pe cale eoliană. Cantitatea foarte mare de cenuşă vulcanică, precum şi mărimea elementelor care se găsesc uneori în cineritele din Subcarpaţi au determinat pe unii cercetători să emită ipoteza unui vulcanism extracarpatic (*M.D.Preda, 1913; M. Filipescu, 1944* - după *P.Jeanrenaud şi A.Saraiman, 1995*). Plecând de la constatarea întinsei zone de răspîndire a cineritelor andezitice în Platforma Moldovenească şi de la faptul că cineritele formează bancuri cu grosimi relativ mari, *P.Jeanrenaud* (1971;1995) emite o altă ipoteză privind provenienţa cineritelor andezitice în Platforma Moldovenească. Materialul vulcanic produs de exploziile puternice din lanţul Călimani-Gutâi a căzut în cea mai mare parte în regiunea Carpaţilor Orientali, regiune care în timpul Meoţianului era exondată.

De pe versanţii răsăriteni ai Carpaţilor Orientali, materialul vulcanic a fost erodat şi transportat în bazinul marelui lac Meoţian unde a avut loc sedimentarea. În acest bazin, materialul cineritic a fost transportat de către curenţi de apă şi răspândit în întreaga zonă în care apar astăzi intercalaţii cineritice. Această problemă nu este încă lamurită, iar opiniile cercetătorilor sunt diferite.

Mai bine studiate au fost cineritele din perimetrul Buhoci-Racova-Tociloasa-Boteşti. După *A.Bărbat şi Al.Marton* (1989), tuful vulcanic (cineritul) din această zonă este de tip andezitic, slab cimentat, dispus în trei orizonturi distincte: tuf grosier grăunţos (greutatea specifică: 1314 Kg/m^3), tuf mijlociu grăunţos (greutatea specifică: 1296 Kg/m^3) şi tuf fin grăunţos (greutatea specifică: 980 Kg/m^3). Masa fundamentală a tufului este reprezentată de sticla vulcanică de culoare cenuşie sau brun-albăstruie, cu excepţia tufului fin grăunţos, la care masa fundamentală este formată din material pelitic, în care este prin materialul andezitic. Din punct de vedere mineralogic, tuful din perimetrul amintit este format din: feldspaţi plagioclazi (35÷41 %), piroxeni (7÷13 %), cuarţ (4÷8 %), biotit (1÷2 %), limonit (3÷5 %), ilmenit (1÷2), clorit, calcit, sericit (< 1%). Roca are caracter bazic şi un conţinut relativ redus de silice. În aflorimentul de la Leca-Ungureni sunt vizibile 3÷4 orizonturi de tuf grosier, de culoare albăstruie, în care apar strate de tuf fin grăunţos, de culoare gri-verzui sau gri-galben. La baza fiecărui orizont apare câte un strat de nisip, ceea ce sugerează că depunerile de cenuşă (material piroclastic) corespund paroxismelor vulcanice succesive. Zăcământul din perimetrul amintit este nezeolitizat şi este aplicat în domeniul construcţiilor stratului rutier şi în metalurgie (*Al.Chelărescu, 1956; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989*).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.9. GEOCHIMIA TUFURILOR VULCANICE DIN ROMÂNIA

IV.9-1. ASPECTE GENERALE

Caracteristicile petrografice ale ocurenţelor de tufuri vulcanice depind de prototipul vulcanoclastic, vârsta geologică, epocile tectomagmatice aferente etc. (*I.Mârza şi L.D.Voiculescu, 1991; I.Mârza et al., 1991*). În *tabelul A.8-1 (anexa 8)* este prezentată o schemă generală de corelaţie între caracterele mineralogico-petrografice ale tufurilor vulcanice din România şi „epocile vulcanoclastice" aferente diferitelor zone geografice de ocurenţă a tufurilor vulcanice. Majoritatea acumulărilor de tufuri vulcanice din România sunt corelate cu fazele de paroxism ale orogenezei alpine. După opiniile celor mai mulţi cercetători, tufurile vulcanice de pe teritoriul României, în special cele din Bazinul Transilvaniei şi arealul depresionar intracarpatic, sunt rezultatul unor structuri vulcanice explozive, cu activitate subaeriană şi / sau submersă, controlate de fracturile crustale (*A. Vancea, 1960; A.Sagatovici, 1967; B.Lang, 1973; D.Rădulescu R.Dimitrescu, 1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; I.Mârza et al., 1985; 1991; I.Seghedi şi Al. Szackacs, 1991; N.Pop et al., 1991*).

În evoluţia majorităţii structurilor vulcanice, de care sunt legate genetic tufurile vulcanice de pe teritoriul României, s-au evidenţiat trei etape principale:

(1) Etapa iniţială explozivă (cineritică) – care a generat tufuri grosiere, unele dintre ele putând include lapili acreţionari (Mohoş şi pârâul Var – Munţii Harghita de Sud; Miniş – Bazinul Zarand), sau galeţi de compoziţii petrografice diferite. De obicei, aceste tufuri sunt paralelizabile cu orizonturile bazale.

(2) Etapa mediană cu activitate mixtă – marcată alternant prin curgeri ignimbritice (facies proximal, datorat unor lave vâscoase) şi faze explozive subaeriene care au generat tufurile de cădere cu diferite niveluri de sortare gravitaţională.

(3) Etapa finală explozivă (cineritică) – care a generat tufuri de cădere mediu-grosiere şi niveluri fine care alcătuiesc, de obicei, nivelurile superioare ale tufurilor vulcanice.

Dacă aceste etape sunt evidente în cazul tufurilor din Depresiunile Transilvaniei, Sighetului, Braşov, Baia Mare etc., în cazul celorlalte depozite cineritice, delimitarea lor este extrem de dificilă.

După cele mai multe opinii, geneza tufurilor vulcanice reprezentative din România este corelată în general cu un vulcanism mixt, freatomagmatic (intraplacă) şi de tip plinian (cu activitate intermitentă şi scurte perioade de inactivitate). În această accepţiune, tufurile vulcanice pot cumula materialul piroclastic rezultat prin erupţii locale (submarine sau / şi subaeriene), cu centre de erupţie amplasate în apropierea bazinului de sedimentare, la care se mai

poate adăuga şi materialul piroclastic provenit de la structuri vulcanice mai îndepărtate spaţial (în general, cu activitate subaerală sincronă primelor) în raport cu bazinul de depunere. În unele cazuri (în special tufurile vulcanice din avantfosă şi din Vorland), a fost pus în evidenţă şi un aport, mai mult sau mai puţin semnificativ, de material vulcanic remaniat (alterat predepoziţional). În cadrul acestor tufuri este evidenţiată manifestarea ritmică a activităţii vulcanice, prin formarea succesivă a mai multor niveluri de tuf grosier, mediu-grosier şi fin, cu grosimi şi distribuţii spaţiale variabile, intercalate cu roci de natură mixtă sau terigenă. Cu caracter local (vulcanitul de la Ciceu, neck-ul riodacitic de la Valea Chioarului; tufurile vulcanice din Munţii Trascău etc.), complexul vulcanogen-sedimentar poate constitui, în ansamblul său, o formaţiune ignimbritică-cineritică (*A.Vancea, 1960; M.Mureşan, 1967; B.Lang, 1973; I.Petreuş, 1977; Em. Gandrabura, 1981; I.Mârza et al., 1991; I.Mârza şi L.D.Voiculescu, 1991; I. Seghedi şi Al.Szakacs, 1991; N.Pop et al., 1991*).

Atât pentru produsele vulcanoclastice din avantfosa carpatică, din Vorland, cât şi pentru cele din bazinele depresionare interioare nu a fost posibilă (cu câteva excepţii) localizarea precisă a centrilor de erupţie (*I.Mârza et al., 1991; L. Ionesi et al., 1991; 1994; P.Jeanrenaud şi A.Saraiman, 1995; C.Grasu et al., 1995; 1996; 1999*). De obicei, cineritele din Platforma Moldovenească, ca şi cele din Platforma Valahă, sunt interpretate ca având caracter alohton, semnificând formaţiuni remaniate foarte vechi, asociate cu depozite loessoide (*I.Mârza şi L.D. Voiculescu, 1991; P.Jeanrenaud şi A.Saraiman, 1996*). După unele opinii (*C.V. Papiu et al., 1984; Gr.Alexandrescu et al., 1984; 1991; T.Neagu et al., 1991; H. Nichiforescu, 1991; C.Grasu et al.,1981;1995;1999*), geneza tufurilor, tufitelor şi argilelor piroclastogene (dar şi a produselor lor de descompunere directă sau indirectă – argilele bentonitice; radiolarite etc.), a smectitelor din şisturile bituminoase din diferite sectoare ale Carpaţilor Orientali, sau a bentonitelor şi argilelor bentonitice din formaţiunile Pleistocen superior – Pleistocen inferior, situate în partea centrală a Depresiunii Getice, poate fi corelată cu alterarea halmirolitică a unor materiale de origine piroclastică.

Condiţiile de sedimentare a tufurilor vulcanice indică o serie de caracteristici generale comune, însă determinantă pentru caracterele mineralogice, petrografice şi geochimice ale rocii este modul de manifestare a anumitor particularităţi în evoluţia geologică a fiecărui bazin de sedimentare, aspecte care nu se regăsesc de la o zonă la alta sau de la un perimetru la altul. Acestea indică de obicei, un regim de depozit marcat de instabilitatea mediului tectono-vulcanic regional, de ape puţin adânci şi sugerează, pe lângă tendinţa generală de ridicare a bazinelor de depunere şi, o evoluţie individuală (cu caracter particular),

atât a fiecărui bazin în parte, cât şi a diferitelor blocuri structurale din cadrul aceluiaşi bazin (*M.Paucă, 1964; 1973; A.Vancea, 1960; I.Mârza, 1965; V. Ghiurcă, 1969; B.Lang,1973; I.Mutihac şi L.Ionesi, 1974; I.Mârza şi I.Chintăoan, 1975; N.Pop et al., 1982; 1991; I.Mârza et al., 1988; 1991; V.Mutihac, 1990; L. Ghergari et al., 1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*). Produsele vulcanoclastice (în special cenuşa vulcanică), rezultate prin erupţii subaeriene şi / sau subacvatice, s-au acumulat predominant în bazine marine, cu regim de subsidenţă continuă şi salinitate fluctuantă. Reactivarea unor falii tectonice majore, după sedimentarea materialului vulcanic, au compartimentat aceste formaţiuni, fiecare bloc structural evoluând practic separat. După exondare, nivelele de tufuri vulcanice formate s-au situat, în cele mai multe cazuri, deasupra nivelului hidrostatic, în cadrul unor structuri monoclinale majore.

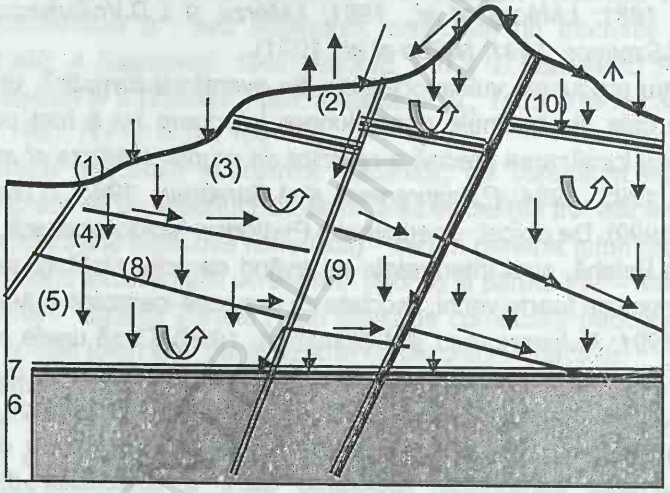


Figura IV.6. Modelul conceptual al regimului hidrogeochimic în cazul tufurilor vulcanice reprezentative din România. Notaţii: (1) scoarţă superficială de alterare; (2) sol; (3) nivel litologic semipermiabil (gresii, marne tufacee, nisip); (4;5) niveluri de tuf vulcanic; (6) nivel litologic impermeabil (marne; tufite marnoase); (7) soluţii stagnante; (8) microfracturi orizontale; (9) microfracturi verticale; (10) peliculă de apă cvasi-stagnantă; săgeţile indică modul de circulaţie a soluţiilor.

Rezultatele studiilor geologice, petrografice, mineralogice şi geochimice efectuate până în prezent converg spre concluzia că majoritatea tufurilor zeolitice din România s-au format în condiţiile unor sisteme hidrogeochimice deschise cu regim fluctuant al factorilor fizico-chimici (*R.Cosma et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; L.Matei et al., 1987; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991; N.Pop et al., 1991; D.Bulgariu 2002*). Comparând compoziţiile mineralogice ale tufurilor vulcanice din România cu cele ale unor

tufuri din străinătate (similare din punct de vedere genetic), rezultă că, pentru cazul tufurilor din România, este mai acceptabilă ipoteza genezei acestora în sisteme hidrogeochimice deschise, însă nu în sensul strict descris în literatura de specialitate. Această observaţie este în bună măsură confirmată de paragenezele zeolitice identificate în tufurile vulcanice din România, de formele de apariţie a mineralelor zeolitice şi de chimismul acestor roci. Modelul conceptual al regimului hidrogeochimic în cazul tufurilor vulcanice reprezentative din România este prezentat succint în *figurile IV.6* şi *IV.7*.

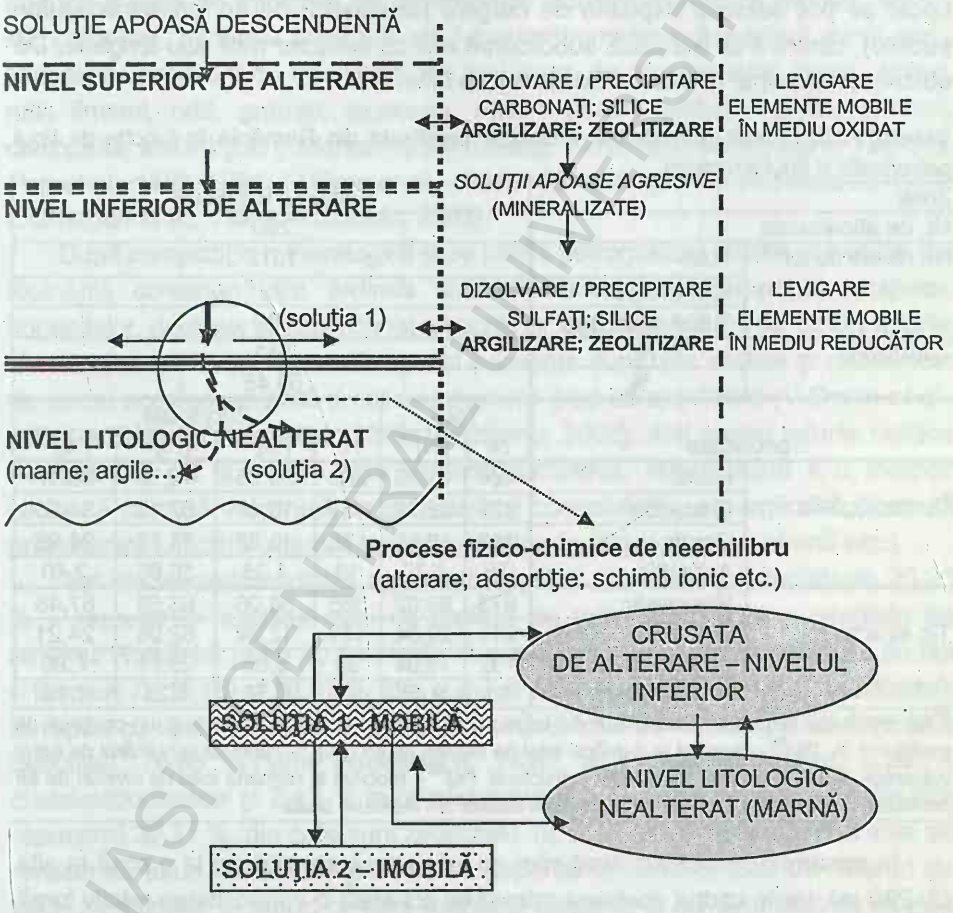


Figura IV.7. Modelul preliminar al relaţiilor interactive între procesele de alterare a tufurilor vulcanice. Aspectele de ordin geochimic vor fi detaliate în *paragraful IV.9-2*, iar aspectele de ordin fizico-chimic vor fi detaliate în volumul II al lucrării. Condiţiile de migrare a elementelor chimice în procesele de alterare în funcţie de condiţiile de mediu sunt prezentate în *tabelul A.8-7* (anexa 8).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În linii generale, orizonturile de tufuri vulcanice se caracterizează, din punct de vedere litostratigrafic, prin dispunerea alternantă de niveluri ignimbritice, tufuri de cădere şi tufuri de curgere, cu niveluri de tufuri remaniate, tufite şi roci detritice (marne tufacee, marne, gresii şi nisipuri). În funcţie de dispunerea spaţială a ariilor de sedimentare (distal sau proximal) faţă de sursa vulcanică, se pot evidenţia variaţii largi în distribuţia nivelurilor stratigrafice, rezultând astfel roci cu caracteristici strctural-texturale diferite. Frecvenţa cea mai mare de apariţie o au tufurile de cădere, în general, cu o granuloclasare normală (*tabelele IV.15; 16*). Local se pot dezvolta depozite de curgere piroclastică de tip ignimbritic (tufuri sudate), cărora li se asociază subordonat roci cu caracter mixt sau terigene. De obicei, tufitele apar în baza orizonturilor de tufuri.

Tabelul IV.15. Distribuţia tufurilor vulcanice zeolitizate din România în funcţie de tipul petrografic şi tipul structural.

Zona		Teritoriul României					
Nr. de aflorimente		290					
Nr. nivele de tuf [(a)]	Total	1012					
	Ignimbritice	82					
	Tufuri de cădere	930					
Zeolitizate	Nr.	541					
	%	53,45					
Specificaţie		Total		Zeolitizate			
		Nr	[%][(b)]	Nr	[%][(b)]	[%][(c)]	[%][(d)]
Tip petrografic	Riolitic	424	41,89	206	20,35	48,58	38,07
	Riodacitic	327	32,31	187	18,47	57,18	34,56
	Dacitic	183	18,08	135	13,33	73,77	24,95
	Andezitic	78	7,70	13	1,28	16,66	2,40
Tip structural	Vitroclastic	573	56,62	365	36,06	63,69	67,46
	Vitrocristaloclastic	211	20,84	131	12,94	62,08	24,21
	Cristalovitroclastic	132	13,04	39	3,85	29,54	7,20
	Cristaloclastic	96	9,48	6	0,59	6,25	1,10

[(a)]Au fost luate în calcul numai nivuri de tufuri vulcanice cu o grosime >10 cm şi un conţinut de zeoliţi > 1 %. [%][(b)] – raportat la numărul total de niveluri de tuf. [%][(c)] – raportat la numărul de tufuri vulcanice de un anumit tip petrografic / structural. [%][(d)] – raportat la numărul total de niveluri de tuf zeolitizate. Statistica a fost întocmită pe baza datelor din literatura citată.

În ansamblu, grosimea straturilor de tuf variază sensibil de la o zonă la alta (2÷200 m), iar în cadrul aceluiaşi orizont se constată o variabilitatea relativ largă a grosimii secvenţelor de tuf vulcanic (0,1÷40 m). După granulometrie şi ponderea de participare a componenţilor minerali au fost separate (în raport cu frecvenţa de apariţie şi gradul de zeolitizare): tufuri vitroclastice, vitrocristaloclastice, cristalovitroclastice şi cristaloclastice urmând, cu o frecvenţă

de apariţie mai redusă şi un grad de zeolitizare mult mai mic, termenii de tranziţie de la o clasă la alta (*tabelele IV.2;3;15;16; tabelul A.8-5, anexa 8*).

În compoziţia mineralogică (*tabelele IV.5-8; 11-14; tabelul A.8-6, anexa 8*) a acestor tufuri intră mineralele pirogene (primare şi particule vitroase), la care se adaugă mineralele diagenetice (zeoliţi, celadonit – doar cu caracter local, montmorillonit, hidromice etc.) şi de neoformaţie (carbonaţi, oxi-hidroxizi de fier, minerale argiloase etc.). Cu caracter local (tufurile vulcanice din zona Cavnic – jud. Maramureş; de la Valea Albă – Munţii Trascău), acestora li se mai pot adăuga o serie de minerale de neoformaţie hidrometasomatice (adular, sericit, illit, carbonaţi, minerale argiloase etc.) sau termometamorfice (clorit, biotit etc.). Mineralele accesorii cu frecvenţa cea mai mare de apariţie sunt: apatit, zircon, rutil, ilmenit, ortit, granaţi, leucoxen, uneori (local): sulfuri – pirită, pirotină, calcopirită, sfalerit ş.a. (*I.Mârza, 1965; B.Lang, 1973; Em.Gandrabura, 1981; N. Pop et al., 1982; 1991; I.Mârza et al., 1988; 1991; I.Seghedi şi Al.Szakács, 1991; L.Ghergari et al., 1991; Al.Szakás, 2003*).

După compoziţia mineralogică şi pe criterii petrografice, tufurile vulcanice din România corespund (în ordinea scăderii frecvenţei de apariţie): riolitelor, riodacitelor, dacitelor şi subordonat andezitelor (*tabelele IV.15; 16*). Dintre tufurile vitroclastice acide şi intermediare, mai frecvente sunt cele riolitice şi riodacitice; de obicei acestea prezintă şi cel mai avansat grad de zeolitizare (*V.Brana et al., 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; D.Bulgariu, 2002*). Atât pentru tufurile riolitice vitroclastice, cât şi pentru cele vitrocristaloclastice, liantul poate fi o matrice sticloasă (cenuşă vulcanică fin granulară şi consolidată) sau argiloasă (formată prin alterarea sticlei vulcanice sau a cristalelor de feldspat, mice, olivină etc.).

Tufurile vulcanice riolitice reprezintă 41,89 % din care sunt zeolitizate 20,35 % – raportat la numărul total de niveluri de tufuri identificate şi studiate pe teritoriul României (care au fost luate în considerare în statistica realizată de noi – *tabelele IV.15;16*) şi 38,07 % (din numărul total de niveluri de tufuri zeolitizate). În raport cu tipul structural (raportat la numărul total de niveluri de tufuri riolitice descrise), 76,65 % sunt vitroclastice, 14,85 % vitrocristaloclastice, 6,36 % cristalovitroclastice şi 2,12 % sunt cristaloclastice. Tufurile vulcanice riodacitice reprezintă 32,31 %, din care sunt zeolitizate 18,47 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri vulcanice) şi 34,56 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri zeolitizate). În raport cu tipul structural (raportat la numărul total de niveluri de tufuri riodacitice descrise), 41,89 % sunt vitroclastice, 31,19 % vitrocristaloclastice, 21,40 % cristalovitroclastice şi 5,50 % sunt cristaloclastice.

Tufurile vulcanice dacitice reprezintă 18,08 %, din care sunt zeolitizate 13,33 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri vulcanice) şi 24,95 % (raportat la

numărul total de niveluri de tufuri vulcanice zeolitizate). În raport cu tipul structural (raportat la numărul total de nivele de tufuri dacitice descrise) 50,27 % sunt vitroclastice, 15,30 % vitrocristaloclastice, 17,48 % cristalovitroclastice şi 16,93 % sunt cristaloclastice.

Tufurile vulcanice andezitice reprezintă 7,70 %, din care sunt zeolitizate 1,28 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri vulcanice) şi 2,40 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri vulcanice zeolitizate).

Tabelul IV.16. Distribuţia tufurilor vulcanice din România în funcţie de tipul petrografic şi de tipul structural.

Zona		Teritoriul României							
Nr. de aflorimente		290							
Nr. nivele tuf[a]	Total	1012							
	Ignimbrite	82							
	Tufuri de cădere	930							
Zeolitizate	Nr.	541							
	[%][a]	53,45							
Specificaţie		Tip structural							
		V		VC		CV		C	
		Nr.	[%][b]	Nr.	[%][b]	Nr.	[%][b]	Nr.	[%][b]
Tip petrografic	Riolitic	325	76,65	63	14,85	27	6,36	9	2,12
	Riodacitic	137	41,89	102	31,19	70	21,40	18	5,50
	Dacitic	92	50,27	28	15,30	32	17,48	31	16,93
	Andezitic	19	24,35	18	23,07	3	3,84	38	48,71

Notaţii: v. tabelul IV.15.

Tufurile vulcanice vitroclastice reprezintă 56,62 %, din care sunt zeolitizate 36,06 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri vulcanice) şi 67,46 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri zeolitizate). Tufurile vitrocristaloclastice reprezintă 20,84 % din care sunt zeolitizate 12,94 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri vulcanice) şi 24,21 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri vulcanice zeolitizate). Tufurile cristalovitroclastice reprezintă 13,04 % din care sunt zeolitizate 3,85 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri vulcanice) şi 7,20 % (raportat la numărul total de niveluri de tufuri vulcanice zeolitizate). Tufurile cristaloclastice reprezintă 9,48 % raportat la numărul total de niveluri de tufuri vulcanice.

În cazul tufurilor vulcanice cu o extindere spaţială mare (tufurile din Bazinul Transilvaniei şi din bazinele intramontane adiacente) se remarcă tendinţa de modificare gradată a chimismului rocii în funcţie de adâncime şi de distanţa faţă de sursa vulcanică. Un exemplu în acest sens îl constituie tuful de Dej din perimetrul Ciceu – Corabia - Colibiţa, la care se constată tranziţia gradată de la

caracterul riodacitic la cel andezitic spre vest şi spre partea superioară a depozitelor (*I.Mârza et al., 1991*).

Pentru majoritatea tufurilor vulcanice de pe teritoriul României, în cadrul profilelor studiate, au fost descrise depozite de acumulare piroclastică, reprezentate prin: ingnimbrite, tufuri de cădere şi de curgere piroclastică şi tufite.

Ignimbritele: formează, de obicei, 3÷7 niveluri de acumulare, au grosimi de 20÷70 m şi se caracterizează printr-o sortare slabă, o stratificaţie puţin definită; au culoare cenuşiu-albicioasă până la verde; pot prezenta o sudură puternică şi o structură vitroclastică (> 60 % sticlă vulcanică) micro- sau macroalveolară (datorate fenomenelor de degazeificare) şi pot conţine enclave de roci vulcanice (frecvent, riolite), tuf grosier şi tuf fin (silicifiate la contact) şi / sau fragmente de gresii (Jichişul de Sus – Măgura Ciceului); uneori pot prezenta o stratificaţie slabă care presupune o succesiune de niveluri sudate, mai puţin sudate (Valea Dosului – Măgura Ciceului) sau nesudate (Dealul Tirului – Măgura Ciceului); compoziţia mineralogică a ignimbritelor prezintă o remarcabilă omogenitate pentru majoritatea aflorimentelor studiate; sunt afectate de intense procese de alterare supergenă–diagenetică (zeolitizare, silicifiere, calcitizare, celadonitizare, argilizare) (*M.Mureşan, 1967; B.Lang, 1973; I.Mârza et al., 1991; I.Seghedi şi Al. Szakacs, 1991*).

Tufurile de cădere: au cea mai largă răspândire şi prezintă următoarele caracteristici generale: (**1**) stratificaţie evidentă, cu grosimi variabile, de la câţiva m până la câţiva zeci de metri; (**2**) sortare bună, cu granulaţia variind de la tuf grosier până la tuf fin; (**3**) în cele mai multe cazuri prezintă o gradare normală; (**4**) au tendinţa să muleze relieful pe care se depun; (**5**) compoziţia petrografică şi mineralogică este, de obicei, asemănătoare cu cea a ignimbritelor cu care pot să apară în acelaşi afloriment, cu un domeniu mai larg de variaţie, calitativă şi cantitativă, a componenţilor clastici; (**6**) prezintă frecvent caracteristicile unor tufuri vitroclastice sau vitrocristaloclastice şi subordonat cristalovitroclastice; (**7**) sunt afectate mult mai puternic de procesele de alterare, comparativ cu ignimbritele, iar nivelurile superioare ale tufurilor prezintă un conţinut mai ridicat de zeoliţi (comparativ cu nivelurile inferioare); (**8**) au culoare albicioasă cu nuanţe de verde, galben, cenuşiu şi brun; (**9**) sunt roci uşoare sau semigrele, cu proprietăţi absorbante, cu rezistenţă la compresiune slabă sau mijlocie (*I. Petreuş, 1977; I.Bedelean, 1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; V.Brana et al., 1984; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989; N.Pop et al., 1991; I.Mârza et al., 1991*).

Tufurile de curgere: apar, de obicei, ca roci grosiere cu aspect brecios, vacuolar (goluri eliptice orientate în direcţia curgerii), constituite dintr-o matrice vitroclastică în care sunt înglobate vulcanoclastele (cu excepţia epiclastelor) şi

înglobate în fragmente litice de natură vulcanică (mai ales poncii) şi terigene (cuarţite, gresii etc.); din punct de vedere al compoziţiei mineralogico-petrografice, tufurile de curgere sunt mult mai heterogene decât cele de cădere şi, din acest punct de vedere, ele sunt deseori interpretate ca un amestec de materiale de natură vulcanică cu detritus sedimentar *(I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991; L.Ghergari et al., 1991*).

Tufitele: se prezintă, cel mai frecvent, ca un amestec omogen al unui material argilos şi / sau carbonatic, cu un material de natură vulcanică (sticlă vulcanică, cristaloclaste, poncii etc.). Au grosimi variabile, o stratificaţie evidentă şi apar, în cele mai multe cazuri, în baza tufurilor.

Zeoliţii din tufurile vulcanice din România sunt reprezentaţi aproape exclusiv prin clinoptilolit, subordonat putând să apară: heulandit, analcim, mordenit, chabazit şi laumontit. Din punct de vedere chimic, predomină zeoliţii calcici şi calco-sodici; potasiul şi magneziul, deşi apar invariant în compoziţia chimică a zeoliţilor, se găsesc totdeauna în cantităţi subordonate sodiului şi calciului. Formele de apariţie a mineralelor zeolitice, descrise frecvent în tufurile vulcanice din România (*I.Bedelean, 1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; L.Matei et al., 1987; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*) sunt:

(**1**) Pseudomorfoze după sticla vulcanică, formate: (**a**) fie prin substituirea parţială a sticlei vulcanice cu depunerea neorientată a cristalelor de zeoliţi; (**b**) fie prin substituirea aproape integrală a sticlei vulcanice.

(**2**) Depozite alveolare pe suport de sticlă vulcanică sau feldspaţi.

(**3**) Substituire parţială (mai rar, totală) a feldspaţilor.

Prezenţa clinoptilolitului, în proporţii variabile (10÷70 %), este semnalată în:

(**1**) Structuri de substituţie a fragmentelor de sticlă vulcanică.

(**2**) Depuneri concentrice în vacuolele rocilor piroclastice.

(**3**) Substituirea cristalelor de cuarţ corodate de soluţii alcaline (pH = 9).

Paragenezele silicaţilor autigeni, care apar cu frecvenţa cea mai mare în tufurile vulcanice din România, sunt: (clinoptilolit ± mordenit); (clinoptilolit ± montmorillonit); (clinoptilolit ± mordenit ± montmorillonit); (clinoptilolit ± celadonit); (clinoptilolit ± mordenit ± celadonit); (analcim ± montmorillonit ± clorit); (analcim ± montmorillonit ± celadonit ± clorit). O caracteristică a tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei şi a tufurilor vulcanice sincrone din bazinele intramontane adiacente acesteia este prezenţa în paragenezele zeolitice a celadonitului (*I. Mârza, 1965; I.Bedelean, 1972; 1982; 1991; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A. Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991).*

IV.9-2. PROCESE DE ALTERARE A TUFURILOR VULCANICE

Majoritatea tufurilor studiate sunt afectate de multiple şi intense procese de alterare supergenă, halmirolitică şi diagenetică (bentonitizare, zeolitizare, celadonitizare, calcitizare, silicifiere); cu caracter local, pot fi afectate hidrotermal şi termometamorfic. Suportul acestor transformări l-a constituit în principal sticla vulcanică (fragmente vitroclastice sau matrice) şi subordonat cristaloclastele. În funcţie de natura chimico-mineralogică a sticlelor vulcanice, respectiv caracteristicile fizico-chimice şi geologice ale mediului de depunere, aceste transformări pot evolua după mecanisme mai mult sau mai puţin particulare. În *tabelul II.9* am prezentat clasificarea generală a proceselor de alterare a tufurilor vulcanice şi „poziţia" procesului de zeolitizare în cadrul acestor procese. Trebuie menţionat faptul că atât terminologia utilizată în literatura de specialitate pentru definirea proceselor de alterare, cât şi semnificaţiile fizico-chimice şi geologice atribuite diferitelor tipuri de procese de alterare sunt variate şi uneori contradictorii (*F.Lelong et al., 1976; S.D.Titley, 1982; E.Yatsu, 1988; N.Bucur şi Gh.Lixandru, 1997; N.Anastasiu et al., 1998; I.Mârza, 1999; D.Stumbea, 1999; I. Mârza, 1999*). În acest paragraf, discuţiile vor urma clasificarea propusă de noi în *tabelul II.9*, subliniind în acelaşi timp şi accepţiunile existente în literatură referitoare la procesele de alterare a tufurilor vulcanice. În volumul al II-lea al acestei lucrări sunt prezentate pe larg aspectele legate de termodinamica, cinetica şi mecanismele proceselor de alterare a tufurilor vulcanice.

IV.9-2.1. Argilizarea („alterarea argilitică")

În sens general, argilizarea este definită ca procesul de formare a filisilicaţilor argiloşi, în mediu acid, cu aport de H_2O şi CO_2 şi levigarea de baze (Fe_2O_3, FeO, MgO, K_2O etc.), la temperaturi < 200°C (*V.Ianovici şi N.Florea, 1963; R.Dimitrescu, 1972; D.Rădulescu şi N. Anastasiu, 1979; E.Yatsu, 1984; N. Anastasiu et al., 1998; Gh.Lupaşcu, 1998; I.Mârza, 1999*). Argilizarea poate fi rezultatul unor transformări exogene sau efectul determinat de acţiunea soluţiilor hidrotermale, de obicei, în vecinătatea filoanelor metalifere. În funcţie de agresivitatea chimică a mediului, argilizarea poate avea loc în două etape (*figura IV.8*):

(1) *Argilizare intermediară:* fără levigarea Al_2O_3, cu formarea de filosilicaţi argiloşi din grupa caolinitului şi montmorillonitului, pe seama sticlelor vulcanice sau a plagioclazilor calcosodici şi calcici din rocile eruptive intermediare; are loc la temperaturi scăzute şi pH cu valori medii.

(2) *Argilizare avansată:* are loc cu levigarea Al_2O_3; se caracterizează prin asociaţia dickit, caolinit, alături de sericit, cuarţ, turmalină, opal.

După *R.Dimitrescu* (1983), argilizarea hipogenă reprezintă un stadiu de trecere la argilizarea hipergenă. Termenul general de argilizare include mai multe tipuri de alterări, care, în funcţie de natura mineralului argilos format, se denumesc curent prin termenii: bentonitizare, montmorillonitizare, caolinitizare, illitizare, smectitizare etc.

După *I.Mârza* (1999) formaţiunile argilitice pot fi încadrate în trei tipuri principale de faciesuri:

(*1*) *faciesul canditic* (caolinit, dickit, nacrit), care se dezvoltă în medii acide;

(*2*) *faciesul montmorillonit-beydellitic* (bentonitic), care se dezvoltă în mediu neutru-alcalin;

(*3*) *faciesul illitic*, care se dezvoltă în mediu alcalin.

Mineralele din grupa caolinitului se formează, în general, la adâncimi relativ mici, pH = 4÷6 şi temperaturi cuprinse între 150÷200°C. În unele cazuri formarea illitelor la un pH mai scăzut (pH ≅ 7) determină coexistenţa acestora cu caolinitul. Smectitele apar la temperaturi cuprinse între 100÷150°C, interstratificările illit / smectit între 100÷200°C, iar illitul la temperaturi > 200°C. Pirofilitul prezent în asociaţia mineralelor argiloase indică un regim termic aproximativ constant (peste 200÷250°C) (*I.Mârza, 1999*). În funcţie de caracteristicile fizico-chimice ale soluţiilor, direcţiile circulaţie ale soluţiilor, oxigenului şi dioxidului de carbon (*figurile IV.6; 7*), sau de particularităţile sistemelor hidrogeochimice de formare a tufurilor vulcanice (*tabelul II.3*), la nivelul tufurilor vulcanice, pot să apară suprapuneri ale faciesurilor argilitice sau limitări în dezvoltarea acestora.

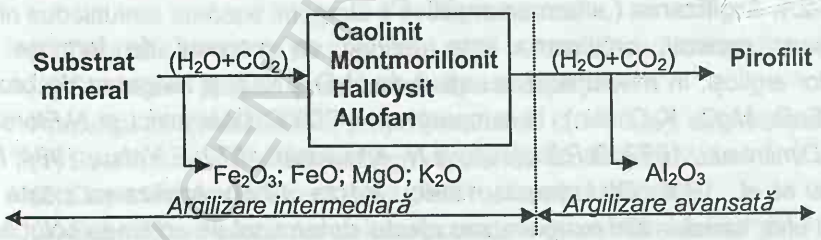


Figura IV.8. Reprezentarea schematică a procesului de argilizare. Substrat mineral: sticlă vulcanică, plagioclazi calcosodici şi calcici.

Mineralele argiloase din tufurile vulcanice pot proveni din alterarea unei varietăţi largi de minerale primare, după mecanisme dependente de condiţiile fizico-chimice ale sistemelor hidrogeochimice în care se realizează alterarea. Formarea şi alterarea mineralelor argiloase şi a oxizilor metalici este prezentată sintetic în *figura IV.9*. Conform observaţiilor geologice şi datelor mineralogico-petrografice, dintre componentele piroclastice ale tufurilor vulcanice, cele mai susceptibile la procese de argilizare în soluţii apoase cu salinitate moderată sunt

vitroclastele (sticla vulcanică), mineralele melanocrate (piroxeni, amfiboli, biotit etc.) şi apoi mineralele leucocrate (în special feldspaţii) (*R.A.Sheppard şi A.J. Gude, 1973; I.Bedelean, 1981; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; I.Mârza et al., 1991; G.Bignall et al., 1996; M.Chigira şi T.Oyama, 1999; Al.Szakács, 2003*).

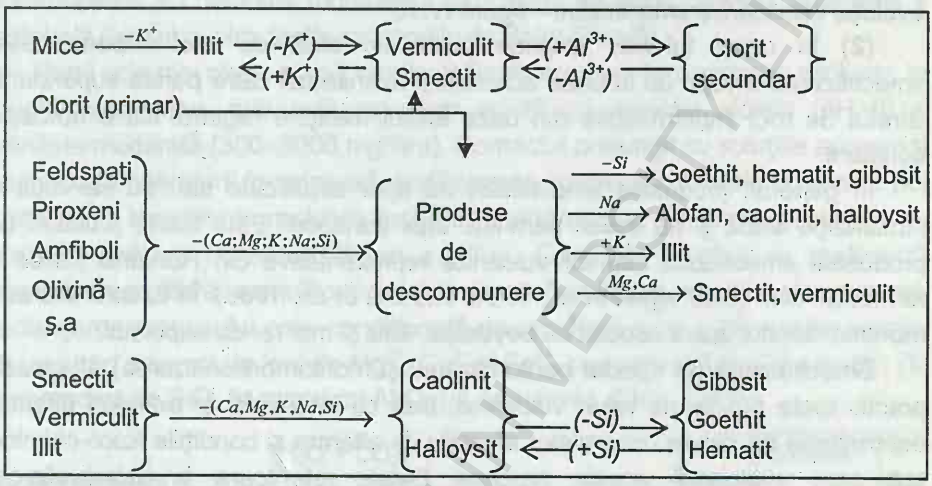


Figura IV.9. Formarea şi descompunerea mineralelor argiloase şi a oxizilor metalici (*Scheffer şi Schachtschabel, 1992*, din *N.Bucur şi Gh.Lixandru, 1997*). Caolinitul şi oxizii de fier sunt produsele alterării avansate. Formarea mineralelor argiloase este însoţită de eliberarea în soluţie a elementelor alcaline şi alcalino-pământoase. Caolinitul se formează în mediu puternic acid, care favorizează levigarea cationilor bazici.

Bentonitizarea. Se dezvoltă în majoritatea orizonturilor de tufuri vulcanice şi afectează, în special, nivelurile bazale ale acestora; după cele mai multe opinii procesul se realizează cel mai probabil într-un mediu slab alcalin. În linii generale, procesul constă în transformarea sticlei vulcanice şi a feldspaţilor potasici (în special) în minerale din grupa smectitelor. Bentonitizarea debutează cu procesul de hidratare a mineralelor primare, urmată rapid de un proces de hidroliză, când sunt levigaţi Na^+, K^+ şi Ca^{2+} care imprimă soluţiei un caracter alcalin favorabil solubilizării excesului de silice şi care asigură condiţiile de continuare a alterării. După cum rezultă din analiza produşilor secundari de alterare, ionii Na^+, K^+, Ca^{2+} şi silicea sunt levigaţi doar parţial. Procesul evoluează stadial de la marginea granulelor de mineral spre interior.

În funcţie de caracteristicile tufurilor vulcanice, se pot întâlni două situaţii importante (*figurile IV.6; 7*):

(1) În cazul tufurilor ale căror straturi permit o circulaţie descendentă a soluţiilor, smectitizarea are o evoluţie relativ lentă, iar fluctuaţiile locale de pH au

un rol determinant în dinamica procesului. La pH acid, silicea levigată în primele stadii ale procesului de smectitizare se depune sub formă de geluri pe suprafaţa granulelor de minerale. Circulaţia continuă a soluţiilor prin masa rocii determină „spălarea" gelurilor de silice de pe granulele de minerale, ceea ce favorizează evoluţia ulterioară a smectitizării – *figura IV.10*.

(2) În cazul tufurilor dispuse peste un strat de roci impermeabile, smectitizarea începe de la baza acestuia şi avansează către partea superioară. Stratul de roci impermeabile din baza tufului menţine regimul hidric aproape constant.

În general, produsele smectitizării nu apar stratificate sau au cel mult o stratificaţie slabă şi nu indică semnele unui transport. Este foarte probabil ca produsele smectitizării tufurilor vulcanice reprezentative din România să se fi format *„in situ"* (*L.Ghergari et al., 1964; V.Brana et al., 1986*). În tufurile alterate, montmorillonitul apare asociat cu beydelitul, illitul şi mai rar cu saponitul.

Smectitizarea (în special bentonitizarea şi montomorillonitizarea) afectează practic toate tipurile de tufuri vulcanice, însă cu intensităţi şi extinderi diferite, determinate de natura mineralelor afectate de alterare şi condiţiile fizico-chimice sub care evoluează aceste procese. Datele referitoare la petrografia şi mineralogia tufurilor vulcanice din România indică în general o corelaţie pozitivă între smectite şi zeoliţi (în special clinoptilolit-heulandit) şi corelaţii negative între illite şi zeoliţi, respectiv între illite şi smectite. Pentru tufurile vulcanice în care zeolitul predominant este analcimul, aceste corelaţii nu apar în mod explicit.

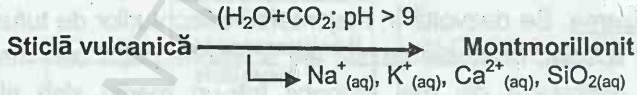


Figura IV.10. Reprezentarea schematică a procesului de montmorillonitizare a sticlei vulcanice, în condiţii diagenetice-supergene. Se apreciază că montmorillonitizarea feldspaţilor plagioclazi, a biotitului şi hornblendei evoluează după o schemă similară (adaptare după *I.Mârza et al., 1991*).

Coroborarea datelor mineralogice cu cele obţinute prin modelare experimentală indică faptul că montmorillonitizarea afectează predominant tufurile de natură bazică, de tip vitroclastic, însă nu se poate constitui ca o particularitate a acestor tufuri. Montmorillonitul a fost identificat şi în paragenezele tufurilor acide şi intermediare, vitrocristaloclastice şi cristalovitroclastice. Principalele asociaţii de minerale smectitice identificate de *L. Ghergari et al.* (1991) în orizonturile tufului de Dej sunt: montmorillonit + clinoptolilit / mordenit + illite (bentonit – tuf de Ghiriş); montmorillonit,

montmorillonit / clorit + clinoptilolit + heulandit + mordenit + calcit (bentonit, nivelul inferior a tufului de Dej, Popeşti); beidelit + illite + cristobalit + calcit (bentonit – tuf de Hădăreni); montmorillonit, montmorillonit / clorit + clinoptilolit + mordenit + celadonit + calcit (bentonit, nivelul superior a tufului de Dej, Popeşti); montmorillonit + cristobalit (complexul piroclastic de Balta Sărată); tibiscumit + cristobalit (complex piroclastic carbonatic de Balta Sărată).

După cele mai multe opinii, montmorillonitizarea are loc, aproape exclusiv, în condiţii supergene, sub acţiunea unor soluţii cu caracter alcalin (pH>9) şi salinitate moderată (300÷3000 mg/litru). Contactul prelungit cu soluţiile apoase şi creşterea temperaturii favorizează desfăşurarea procesului. Sticlele vulcanice pot fi alterate la smectite în regiunile reci şi temperate, când sistemele geologice nu permit o levigare corespunzătoare a silicei. Condiţiile în care se realizează smectitizarea diferă semnificativ de la un tuf vulcanic la altul. În general, declanşarea procesului este condiţionată de următorii factori: (1) mediu alcalin; (2) un aport adecvat de ioni de Mg^{2+}, Ca^{2+} şi Fe^{2+}, necombinaţi cu O^{2-} sau S^{2-}; (3) un excedent de SiO_2 în raport cu Al_2O_3 (*N.Anastasiu, 1986; 1988*).

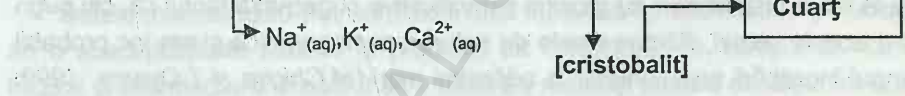


Figura IV.11. Reprezentarea schematică a procesului de bentonitizare a sticlei vulcanice în condiţii diagenetice-supergene (adaptare după *I.Mârza et al., 1991*).

Bentonitul, format în proporţie de cca 75 % din montmorillonit şi subordonat illit, caolinit, beydelit ş.a., este produsul alterării smectitice cunoscut sub numele de bentonitizare – *figura IV.11*. Unele bentonite conţin până la aproximativ 30 % cristobalit. Faptul că procentul de cristobalit din bentonit scade odată cu creşterea conţinutului de cuarţ sugerează că acesta ar putea fi considerat o fază intermediară metastabilă în cadrul procesului de bentonitizare, al cărui produs final este cuarţul (*N.Anastasiu, 1988; M.Azaroual şi C.Fouillac, 1996; A. Stefánsson şi S.R.Gislason, 2001*).

Bentonitizarea afectează aproape toate tipurile petrografice şi structurale de tufuri vulcanice, mai susceptibile la acest tip de alterare par a fi tufurile vitrocristaloclastice fine şi mediu-granulare formate în sisteme hidrogeochimice închise. În cazul tufurilor vulcanice riolitice şi riodacitice din Bazinul Transilvaniei au fost evidenţiate intense procese de smectitizare al sticlelor vulcanice, observaţie care conduce la ipoteza că smectitizarea nu constituie o

particularitate a tufurilor vulcanice de natură bazică. După unele opinii (*V.Brana et al., 1986; N.Anastasiu et al., 1998*), bentonitele reprezintă un stadiu intermediar al alterării cenuşii vulcanice în condiţiile în care tuful a fost acoperit şi ecranat de acţiunea factorilor externi. În aceste condiţii, prin alterare submarină, tufurile vitroclastice acide conduc la formarea bentonitei (*L.Ghergari et al., 1964; I.Mârza et al., 1991; P.Marescott et al., 2000; A.Niu şi H.Ishida, 2000*).

Illitizarea. Acest proces de alterare este pus, de obicei, în legătură cu fazele de temperatură joasă ale proceselor hidrotermale. După o serie de cercetători, illitizarea presupune trecerea printr-o fază intermediară de mice. După alte opinii, illitizarea şi sericitizarea afectează puţin sticla vulcanică din tufuri. Proveniența illitului şi smectitului din tufurile vulcanice este atribuită fie proceselor de alterare a cristaloclastelor, fie procesului de schimb de ioni K^+ între sericite şi smectite (*V. Brana et al., 1986; N.Anastasiu, 1986; 1988; L.Ghergari et al., 1991; N. Anastasiu et al., 1998*).

Studii mineralogico-petrografice au condus la concluzia că illitele se formează de regulă în medii neutre sau slab alcaline fie prin alterarea feldspaţilor potasici sau a micelor, fie prin autigeneza „*in situ*" pe seama smectitelor (în special montmorillonit). Abundenţa relativă a illitelor în depozitele de tufuri mai vechi la baza orizonturilor cu grosimi semnificative sugerează faptul că, cel puţin pentru aceste cazuri, illitizarea este de natură anadiagenetică şi are loc probabil în timpul îngropării sedimentelor la adâncimi mari (*M.Chigira şi T.Oyama, 1999; C.Durand et al., 2000; N.S.Duzgaren-Aydin et al., 2002*).

Illitizarea feldspaţilor este frecvent întâlnită în procesele de argilizare şi silicifiere. Activi în procesele de illitizare sunt ionii Al^{3+} şi Ca^{2+}, elemente din structura feldspaţilor, intrate în compoziţia illitului, a mineralelor argiloase în general. Excesul de calciu eliberat prin alterarea plagioclazilor poate conduce la formarea calcitului. În privinţa condiţiilor de illitizare (sericitizare), experimentele de laborator indică medii diferite: soluţii neutre şi temperaturi în jurul valorii de 200°C. Temperatura scade în soluţii alcaline la cca 150°C, iar în soluţii acide creşte foarte mult (cca 500°C) (*I.Mârza, 1999*).

IV.9-2.2. Zeolitizarea

Ca proces supergen-halmirolitic şi halmirolitic-diagenetic, apare aproape în toate nivelurile unui tuf zeolitizat, cu o dezvoltare preferenţială în nivelurile cu granulaţie medie şi fină. Prezenţa clinoptilolitului a fost evidenţiată în toate nivelurile tufurilor zeolitizate, în timp ce clinoptilolitul asociat cu alte minerale zeolitice (heulandit, analcim, mordenit etc.) apare preferenţial în orizonturile medii. Paragenezele zeolitice identificate în tufurile vulcanice de pe teritoriul

României prezintă caractere specifice şi unice, fapt care sugerează o evoluţie geochimică particulară a acestor tufuri vulcanice.

IV.9-2.3. Celadonitizarea

Este un proces de esenţă supergen. Apare numai în anumite tufuri vulcanice din România (în special în tufurile din bazinul Transilvaniei) şi imprimă acestora o notă caracteristică. Se presupune că acest proces constă în transformarea sticlei vulcanice prin aport de magneziu, fier şi potasiu din apele marine – *figura IV.12*. Modul în care celadonitul se dispune în roci şi mai ales compoziţia sa chimică, conduce la ipoteza că acesta este un mineral secundar format sub acţiunea apei marine asupra sticlei vulcanice (*I.Mârza, 1965; L. Ghergari et al., 1991*). Procesul de celadonitizare presupune un aport de ioni de Fe^{3+} şi Mg^{2+}, probabil şi de K^+.

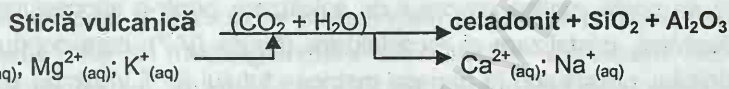


Figura IV.12. Reprezentarea schematică a procesului de celadonitizare a sticlei vulcanice în condiţii diagenetice-supergene (adaptare după *I.Mârza et al., 1991*).

Datele mineralogico-petrografice indică faptul că tufurile riolitice şi riodacitice au o susceptibilitate relativă la procesul de celadonitizare, comparativ cu cele bazice şi intermediare. Există însă o serie de restricţii asupra desfăşurării acestui proces, determinate de caracteristicile structurale ale tufurilor şi condiţiile fizico-chimice ale bazinului de sedimentare.

În tuful de Dej, celadonitul apare aproape totdeauna asociat cu zeoliţii din seria clinoptilolit-heulandit. Majoritatea cercetătorilor români sunt de părere că formarea celadonitului în tuful de Dej este o consecinţă, directă sau indirectă, a influenţelor manifestate de zonele salifere din vecinătatea zăcămintelor de tuf (*L. Ghergari et al., 1991; I.Mârza et al., 1991*). După alte opinii (*V.Ianovici et al., 1979*), celadonitizarea este considerată ca un caz particular al gauconitizării piroclastelor de natură riolitică şi riodacitică, sub amendamentul că celadonitul reprezintă o varietate feriferă a glauconitului. Ulterior autigenezei lor, glauconitele se pot altera trecând în hidroxizi de fier cu eliberare de silice. Se consideră că de acest proces este legată şi prezenţa limonitului în unele tufuri vulcanice din România. Între mice, glauconit şi smectite există o relaţie de legătură bazată pe schimbul reversibil al ionilor K^+. Ca urmare, nu este exclusă posibilitatea formării celadonitului în tufurile vulcanice prin autigeneza unor minerale argiloase.

Formarea celadonitului în condiţii exclusiv marine permite coexistenţa celor două forme ale fierului, Fe^{3+} (cca 4,1 %) şi Fe^{2+} (cca 6,2 %). Prezenţa ionilor

Mg^{2+} şi Al^{3+}, alături de ionii Fe^{2+} şi Fe^{3+}, şi un anumit raport Na^{+}/K^{+} în spaţiile interfoliare sugerează pentru autigeneza lui existenţa unor microdomenii reducătoare (*V.Ianovici et al., 1979; N.Anastasiu, 1986; 1988*).

IV.9-2.4. Calcitizarea

Ca proces supergen-diagenetic, presupune înlocuire parţială (mai rar totală) a sticlei vulcanice şi a unor minerale preexistente (minerale argiloase, plagioclazi, amfiboli etc.) cu calcit, inclusiv concreţionarea rocii (*N.Anastasiu et al., 1998; I.Mârza, 1999*). În materialul piroclastic submers, în timpul îngropării progresive, se creează un mediu reducător caracterizat prin expulzarea şi migrarea ascendentă a fluidelor. Soluţiile interstiţiale remaniate au o concentraţie ridicată în săruri datorită efectului de membrană semipermeabilă creat de sedimentele fine, ceea ce creează un mediu alcalin (pH = 8÷9). În aceste condiţii se poate realiza procesul de calcitizare printr-o succesiune de procese de dizolvare, cristalizare şi recristalizare (*figura IV.7*), care conduc la depunerea calcitului, constituind în general matricea tufului (*D.T.Vaniman şi S.J. Chipera, 1996; P.Grevenitz et al., 2003*).

IV.9-2.5. Silicifierea

Ca proces diagenetic, constă în formarea nodulilor de silice în masa tufului şi concreţiunilor silicioase în jurul fragmentelor de marne. Prin îngroparea progresivă a stivelor de material piroclastic, se creează un mediu reducător, alcalin (pH = 8÷9), caracterizat printr-o circulaţie ascendentă a unor soluţii puternic mineralizate. În aceste condiţii se poate realiza depunerea silicei solubilizate din soluţii, urmată de o transformare progresivă a gelurilor de silice în opal şi apoi, în funcţie de condiţiile diagentice locale, se poate realiza transformarea acestuia în calcedonie sau chiar cuarţ. Recristalizarea implică trecerea silicei de la o fază microcristalină ($\Phi < 0{,}1$ mm), la una macrocristalină şi / sau cristalizarea gelurilor de silice (*C.Durand et al., 2000; F.Jakobsen et al., 2000; C.D. Hillenbrand şi D.K.Fütterer, 2001*). Calcedonia, mai solubilă şi mai mobilă decât alte forme de silice, substituie parţial calcitul şi unele minerale argiloase.

După *I.Mârza* (1999) procesul de silicifiere epitermală-supergenă a vulcanitelor emise submers debutează într-o etapă timpurie prin contactul lavă-apă marină şi continuând postconsolidare în condiţii de diageneză timpurie şi târzie. Existenţa mai multor generaţii de silice asociate acestor roci, structura diferită a polimorfilor de silice concentraţi (depuşi în goluri sau metasomatic, substituind rocile, preferenţial pasta vitroasă sau hialo-pilotaxitică) şi asociaţiile mineralelor secundare susţin în bună măsură ipoteza anterioară. Componenţii

minerali secundari asociaţi genetic (epidot-zoizit, celadonit, clorite, carbonaţi, uneori biotit şi frecvent argilite etc.) pot fi simptomatice procesului mineralogen. În toate etapele silicifierii, SiO_2 reprezintă faza eliberată în procesele fizico-chimice care au loc între soluţiile apoase şi componenţii rocii: sticlă vulcanică, minerale melanocrate, minerale leucocrate (în ordinea relativă a sensibilităţii la alterare).

Discuţii:

1. Local şi în condiţii particulare, tufurile vulcanice pot fi afectate pe anumite porţiuni de alterări hidrotermale şi termometamorfice, când apar minerale de neoformaţie hidrometasomatică (adular, sericit, illit, carbonaţi, minerale argiloase) şi termometamorfică (clorit, biotit etc.).

2. Cele mai susceptibile la procese de alterare, în special la zeolitizare, par a fi tufurile vitroclastice şi vitrocristaloclastice, în special cele riolitice şi riodacitice, evidenţiindu-se o dezvoltare preferenţială relativă a paragenezelor zeolitice la nivelurile fine şi mediu-granulare ale tufurilor zeolitizate. Conform datelor prelucrate de noi, din numărul total de niveluri de tufuri vulcanice zeolitizate descrise pe teritoriul Româniein, 38,07 % sunt riolitice (zeolitizate în proporţie de 48,58 %); 34,56 % sunt riodacitice (zeolitizate în proporţie de 57,18 %); 24,95 % sunt dacitice şi 2,40 % sunt andezitice (zeolitizate în proporţie de 16,66 %). În raport cu tipul structural, din numărul total de niveluri de tufuri vulcanice zeolitizate descrise pe teritoriul României, 36,06 % sunt vitroclastice (zeolitizate în proporţie de 63,69 %); 12,94 % sunt vitrocristaloclastice (zeolitizate în proporţie de 62,08 %); 3,85 % sunt cristalovitroclastice (zeolitizate în proporţie de 29,54 %) şi 0,59 % sunt cristaloclastice (zeolitizate în proporţie de 6,25 %). Aceste observaţii rezultă din prelucrarea statistică a datelor existente în literatura geochimică din România, privind frecvenţa de apariţie a mineralelor zeolitice în funcţie de caracteristicile structural-texturale şi natura petrografică a tufurilor vulcanice.

3. Datele existente asupra tufurilor vulcanice din România sugerează faptul că procesele de alterare pot evolua după două mecanisme limită: (**a**) procese de alterare care afectează o singură specie minerală din componenţa tufului (*alterare pervasivă selectivă*, după *S.R.Titley, 1982*); (**b**) procese de alterare în care sunt antrenate simultan mai multe componente minerale ale tufului. În raport cu accepţiunea lui *S.R.Titley* (1982), majoritatea proceselor de alterare a tufurilor vulcanice se încadrează în categoria proceselor nepervasive deoarece antrenează în transformări numai anumite componente ale tufurilor. Sub aspectul fazelor în care au loc transformările, se pot deosebi alterări monofazice şi polifazice (cu reactivări intrafazice la diferite intervale de timp) de natură

intraprocesuală (repetarea procesului de alterare în cadrul aceluiaşi proces, al cărui efect este de regulă transformarea zonală) şi *interprocesuală* (suprapunerea unui tip genetic distinct peste alt tip) (*I.Mârza, 1999*).

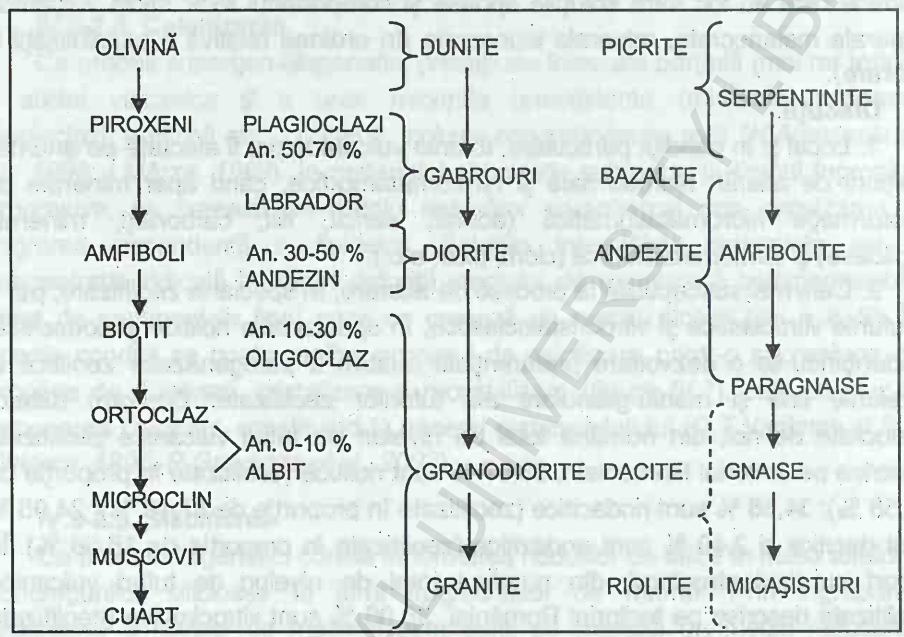


Figura IV.13. Ordinea de alterare a principalilor silicaţi (mafici şi felsici) şi a rocilor plutonice, vulcanice şi metamorfice pe care asocierea lor le determină. An – conţinutul în anortit al plagioclazului (*N.Anastasiu, 1986*).

4. Formarea zeoliţilor în tufurile vulcanice este aproape exclusiv legată de devitrificarea sticlei vulcanice în condiţii diagenetice, o contribuţie mai redusă având şi procesele supergene (*I.Bedelean, 1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989; L.Ghergari et al., 1991*). Printre argumentele care par să susţină această ipoteză se numără şi observaţia că intercalaţiile de marne şi gresii cu materialul vulcanic, precum şi tufitele, prezintă uneori diferite grade de zeolitizare, corelate de asemenea cu procesele de transformare diagenetică a sticlei vulcanice. În acelaşi sens poate fi interpretată şi constatarea că, pe diaclazele piroclastitelor, apar numai minerale nezeolitice (calcit, aragonit, calcedonie, celadonit, oxi-hidroxizi de fier etc.) şi nu au fost puse în evidenţă levigări ale zeoliţilor din orizonturile pre-badeniene, chiar dacă în aceste orizonturi au existat condiţiile de zăcământ favorabile depunerilor de minerale nezeolitice (*I.Bedelean, 1982; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). Deşi observaţiile anterioare sunt corecte, totuşi din punct de vedere fizico-chimic acestea necesită

anumite reformulări, adecvate la mecanismele posibile de evoluţie a proceselor de alterare din cadrul tufurilor vulcanice. Sinteza datelor existente în literatura de specialitate, referitoare la mineralogia şi geochimia tufurilor vulcanice din România, a evidenţiat o serie de corelaţii (*subcapitolul IV.9-3*) care, în opinia noastră, sugerează o evoluţie particulară a proceselor de alterare a tufurilor din România comparativ cu alte tufuri similare genetic din lume.

Susceptibilitatea unui tuf vulcanic la anumite procese de alterare presupune corelarea a cel puţin trei grupe majore de factori: (**1**) factori determinaţi de caracteristicile chimico-mineralogice ale substratului mineral (compoziţia chimică şi mineralogică, structura şi textura, suprafaţa specifică, gradul de fragmentare, istoria geochimică etc.); (**2**) factori determinaţi de caracteristicile fizico-chimice ale agenţilor de alterare (activitatea termodinamică, forţa ionică, pH, potenţial redox etc.); (**3**) factori determinaţi de caracteristicile geologice şi geochimice ale bazinelor de sedimentare (relief, cadrul geotectonic, climat, vegetaţia şi activitatea biotică, dinamica reţelelor hidrografice etc.). Într-o primă aproximaţie se poate afirma că susceptibilitatea unui tuf vulcanic la procese de alterare este determinată de stabilitatea termodinamică a rocilor şi mineralelor sale componente (*figura IV.16*). Această apreciere are doar caracter relativ şi poate fi privită ca un criteriu de necesitate. Măsura reală a susceptibilităţii tufurilor vulcanice la procese de alterare trebuie corelată cu rezultanta acţiunilor manifestate de cele trei grupe majore de factori. Această observaţie poate constitui una dintre premizele în baza cărora se poate formula o interpretare acceptabilă a geochimiei proceselor de alterare a tufurilor vulcanice.

IV.9-3. CONTRIBUŢII LA STUDIUL GEOCHIMIEI ZEOLIŢILOR AUTIGENI

Studiile de teren efectuate de noi au vizat două aspecte: (**1**) prelevarea probelor de rocă în vederea efectuării studiilor de laborator; (**2**) determinarea unor parametri geologici şi fizico-chimici necesari realizării modelărilor experimentale.

Au fost studiate 12 ocurenţe de tufuri vulcanice din România, însumând 23 de aflorimente, situate în: Bazinul Transilvaniei, depresiunile Silvania, Baia Mare şi Maramureş, avant-fosa carpatică (Perimetrul Nereju – jud. Vrancea) şi Platforma Moldovenească (perimetrele Nuţasca – Ruseni; Buhoci -jud. Bacău; perimetrul Hudeşti – jud. Botoşani). În *anexa 1* sunt prezentate succint aflorimentele de tufuri vulcanice studiate şi localizarea în perimetre a probelor de tuf vulcanic prelevate. Geologia şi petrografia ocurenţelor de tufuri vulcanice studiate de noi este preluată, în cea mai mare parte, din lucrările de specialitate existente, la care autorii nu au adus modificări notabile.

Tabelul IV.17. Compoziţia chimică a fracţiunilor zeolitice separate din tufurile studiate.

Proba	Analcim			Clinoptilolit – heulandit						
	SZ-41	SZ-49	SZ-52	SZ-11	SZ-11/A	SZ-28	SZ-28/A	SZ-55	SZ-68	SZ-62
SiO_2	57,85	55,19	59,35	68,15	59,43	65,57	61,33	61,88	63,96	66,28
Al_2O_3	20,14	21,40	20,98	12,77	15,05	12,30	15,69	12,65	12,41	11,76
Fe_2O_3	0,73	0,18	0,35	1,02	*	0,75	0,24	1,14	0,58	1,71
MgO	*	0,08	0,15	0,50	0,17	0,98	1,65	1,40	1,10	0,80
CaO	0,42	1,52	1,17	2,84	6,84	3,10	4,61	3,81	3,15	3,96
Na_2O	11,68	12,10	9,85	2,15	1,72	1,15	0,40	0,45	0,65	1,93
K_2O	0,20	0,56	0,73	1,65	0,95	2,81	1,02	3,06	3,40	2,28
H_2O^+	8,37	8,75	7,94	10,74	15,51	13,45	14,98	15,47	14,65	11,33
Σ	99,37	99,78	100,52	99,82	99,62	100,11	99,92	99,86	99,90	100,05

Analcim: proba SZ-41 (Nereju, jud. Vrancea, fracţiune separată din proba N.11-3 (*tabelul III.16*); proba SZ-49 (Nereju, jud. Vrancea), fracţiune separată din proba N.29-12 (*tabelul III.16*); proba SZ-52 (Colina „Iris", Cluj Napoca), fracţiune separată din proba A.3-17 (*tabelul III.16*). Clinoptilolit-heulandit: proba SZ-11 (Dăbâca – Pâglişa – Stoiana, jud. Cluj), fracţiune separată din proba C.3-16 (*tabelul III.16*); proba SZ-11/A, fracţiunea cu heulandit (Dăbâca – Pâglişa – Stoiana, jud. Cluj) separată din proba C.15-6 (*tabelul III.16*); proba SZ-28 (Dej-Ciceu, jud. Cluj) – localizare: *tabelele III.16; A.1-1*; proba SZ-28/A – fracţiunea cu heulandit (Dej-Ciceu, jud. Cluj), localizare: *tabelele III.16; A.1-1*; proba SZ-55 (Mirşid-Ortelec, jud. Sălaj) – fracţiune separată din proba D.2-11 (*tabelul III.16*); proba SZ-68 (Perşani – Racoş, jud. Braşov), fracţiune separată din proba P.17-5 (*tabelul III.16*); proba SZ-62 (Piatra Verde – Slănic, jud. Prahova), fracţiune separată din proba S.2-6 (*tabelul III.16*). Analist: *D.Bulgariu.*

Probele de rocă prelevate au fost utilizate la: (1) studiul mineralogiei şi chimismului rocii; (2) separarea unor minerale; (3) studiul interacţiunii rocă / soluţie. Rezultatele analizelor chimice, prin difracţie cu raze X, analize termice diferenţiale şi prin spectroscopie de IR efectuate pe câteva fracţiuni zeolitice separate din aceste tufuri vulcanice, sunt prezentate în *tabelele III.16-22; 25-45; IV.17-24* şi în *figurile III.18-20;22;25-33; 38;44-49;51;52;54-57;61;62; IV.14-22.*

Interpretarea datelor obţinute de noi la studiul chimico-mineralogic al probelor de tuf vulcanic şi zeoliţi naturali conduce în general la rezultate concordante cu cele existente în literatura de specialitate. Există însă o serie de aspecte referitoare la geochimia tufurilor vulcanice şi a zeoliţilor autigeni în raport cu care literatura geochimică din România este deficitară. Acestea vor constitui problematica discuţiilor din acest subcapitol.

Ipotezele care vor fi prezentate în acest subcapitol sunt fundamentate pe următoarele date: (1) comportarea fracţiunilor zeolitice în câmp magnetic izodinamic; (2) rezultatele studiilor prin difracţie cu raze X şi spectroscopie de absorbţie în infraroşu; (3) rezultatele analizelor termice şi ale studiilor privind echilibrele de deshidratare/hidratare a zeoliţilor naturali; (4) studiul comparativ al

mineralogiei şi chimismului unor tufuri vulcanice şi al fracţiunilor zeolitice separate din acestea (*figurile IV.18-26*) – au fost utilizate următoarele diagrame de corelaţie: (**a**) diagramele binare: Si-Al; (Na + K)-(Si + Al); (Ca + Mg)-(Si + Al); (Na + K)-(Ca + Mg); (Si + Al)-H_2O; (Na + K)-H_2O; (Ca + Mg)-H_2O; $M^+/(M^+ + M^{2+})$ - Al/(Al+Si); (**b**) diagramele ternare: Si_4O_8-(Ca,Mg,Sr,Ba)$Al_2Si_2O_8$ - $(Na,K)_2Al_2Si_2O_8$; H_2O-$(Ca, Na)_2$-Si; (Ca, Mg, Sr, Ba)–Na-K ; Si–Al-(Na,K) ; Si_4O_8-$CaAl_2O_8$ - $Na_2Al_2Si_2O_8$ (în acest subcapitol sunt prezentate o serie de observaţii şi note critice ale autorului pe marginea fiecărei diagrame); (**5**) rezultatele studiilor experimentale privind echilibrele mineral / soluţie (*volumul II*).

Tabelul IV.18. Compoziţia mineralogică a probelor de tuf vulcanic studiate.

Minerale		A.3-10	A.3-14	A.3-17	B.2-8	B.8-26	B.11-35	N.5-8	N.11-3
Sticlă vulcanică		62,70	52,55	48,45	37,81	52,40	47,48	39,00	41,20
Silice[a]		2,15	3,28	3,10	5,70	4,55	2,92	3,15	4,50
Zeoliţi	Clinoptilolit	20,20	30,45	29,28	37,85	31,00	38,45	7,30	9,85
	Heulandit	*	*	1,37	8,45	2,60	1,25	3,65	5,30
	Analcim	6,25	4,90	8,50	n.i	n.i	n.i	32,80	25,55
	Mordenit	1,80	1,15	2,60	*	*	n.i	*	*
	Total	28,25	36,50	41,75	46,30	33,60	39,70	43,75	40,70
Feldspaţi	Plagioclazi	2,75	2,26	2,95	1,72	0,95	2,25	2,75	3,15
	Ortoclazi	0,55	0,70	0,60	3,12	2,20	*	*	0,70
	Total	3,30	2,96	3,55	4,84	3,15	2,25	2,75	3,85
	Σ-1	96,40	95,29	96,85	94,65	93,70	92,35	88,65	90,85
Alte minerale	Calcit	0,55	0,87	0,94	1,10	2,26	1,75	3,10	2,90
	Montmorillonit	0,48	0,63	0,85	0,45	4,75	4,10	2,55	2,32
	Muscovit	0,17	0,80	2,15	0,55	*	0,15	*	0,20
	Biotit	0,15	0,12	1,62	1,72	0,80	*	2,70	3,90
	Celadonit	*	*	*	ni	ni	ni	ni	ni
	Hornblendă	0,15	0,23	0,37	0,85	ni	n.i	*	*
	Apatit	*	*	*	ni	ni	ni	*	*
	Zircon	0,12	0,10	0,19	*	*	0,20	*	*
	Limonit	*	*	*	*	*	*	*	*
	Turmalină	0,10	0,14	ni	ni	0,27	ni	ni	ni
	Dolomit	*	*	*	ni	ni	ni	0,55	0,29
	Goethit	*	*	*	*	*	*	*	*
	Siderit	*	*	*	ni	ni	ni	*	*
	Halit	*	ni	ni	n.i	ni	ni	*	*
	Magnetit	ni	ni	*	*	0,38	0,15	0,40	*
	Glauconit	ni	*	ni	*	ni	*	ni	ni
	Epidot	ni	ni	ni	*	ni	ni	ni	ni
	Granat	ni	ni	ni	*	ni	*	ni	ni
	Σ-2	1,733	3,943	5,950	3,90	8,465	6,350	9,300	9,610
Σ-3		98,13	99,23	102,80	98,55	102,16	98,70	97,95	99,86

*Minerale identificate dar nedozate. ni – neidentificate. [a]Include: cuarţ, cristobalit, silice amorfă.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI GEOLOGIE-GEOGRAFIE

Tabelul IV.19. Analiza röentgenografică a fracţiunilor zeolitice separate din probele de tuf vulcanic din perimetrul Colina „Iris" Cluj-Napoca.

A.3-10/22		A.3-14/17		A.3-17/8		Minerale identificate				
I	d/n	I	d/n	I	d/n	Clinoptilolit	Heulandit	Analcim	Cuarţ	Feldspat
5	10,321	7	10,340	4	10,375	+				
8	9,735	7	9,720	9	9,719		+			
10	8,960	9	8,954	10	8,962	+				
5	8,822	6	8,827	6	8,830		+			
6	7,732	8	7,735	6	7,726	+				
4	6,443	5	6,451	3	6,439					+[c]
9	5,821	10	5,817	10	5,819			+		
10	5,619	8	5,605	9	5,822			+		
3	5,222	4	5,116	3	5,210		+			
7	4,381	5	4,388	7	4,384	+				
6	4,271	8	4,279	5	4,275				+	
10	4,199	8	4,210	10	4,196					+[c]
7	4,132	9	4,128	8	4,133					+[b]
10	4,031	10	4,0135	9	4,100				+[a]	
8	3,960	8	3,966	10	3,962	+(?)	+(?)			
4	3,719	5	3,722	5	3,720					+[b]
10	3,452	10	3,459	8	3,450	+				
7	3,420	5	3,407	5	3,413	+				
10	3,352	10	3,355	9	3,355				+	
6	3,337	5	3,340	5	3,344		+			
10	3,202	10	3,210	8	3,217					+[b]
10	3,198	8	3,195	8	3,199					+[c]
5	2,987	7	2,980	7	2,982					+[c]
9	2,959	7	2,960	9	2,963	+(?)	+(?)			
8	2,926	8	2,920	8	2,923			+		
8	2,800	5	2,778	6	2,787		+			
6	2,807	7	2,800	6	2,810	+(?)	+(?)			
7	2,724	5	2,720	8	2,718		+			
9	2,533	6	2,529	7	2,526				+[a]	
7	2,427	7	2,425	8	2,430	+				
6	2,320	5	2,331	6	2,315				+	
6	2,276	8	2,270	8	2,281					+[c]
7	1,901	10	1,910	8	1,913			+		
9	1,807	8	1,788	7	1,810				+	
9	1,740	8	1,745	10	1,737			+		
7	1,780	9	1,777	6	1,769		+			
6	1,731	6	1,726	8	1,740					+[c]
7	1,689	8	1,680	8	1,710				+[a]	
5	1,480	8	1,487	6	1,484		+			
7	1,414	5	1,440	5	1,438				+	
8	1,363	8	1,360	9	1,356			+		
6	1,263	5	1,295	6	1,265				+[a]	
5	1,259	5	1,254	3	1,261				+	
7	1,240	4	1,238	7	1,241				+	
6	1,222	8	1,229	6	1,217		+			

[a]Cristobalit; [b]Albit; [c]Ortoclaz. Sunt marcate liniile de diagnostic. Aparat: TUR-M.61; anticatod Fe, radiaţie CuK_α; 15 A; 30 KV; timp de expunere: 4 ore; D = 57,3 mm; d = 0,5 mm.

Tabelul IV.20. Analiza röentgenografică a fracţiunilor zeolitice separate din probele de tuf vulcanic din perimetrul Cojocna, jud. Cluj-Napoca.

B.2-8/20		B.8-26/11		B.11-35/7		Minerale identificate				
I	d/n	I	d/n	I	d/n	Clinoptilolit	Heulandit	Mordenit	Cuarţ	Feldspat
10	9,309	9	9,275	7	9,310		+			
6	8,972	8	8,836	7	8,788	+				
8	8,396	-	-	-	-			+		
5	7,435	4	7,510	4	7,422	+				
5	7,651	5	7,550	3	7,618		+			
7	6,513	4	6,427	4	6,490	+(?)	+(?)			
10	6,478	-	-	-	-			+		
3	6,020	3	6,100	4	6,075	+				
4	5,890	6	5,835	5	5,839	+				
10	5,833	10	5,820	9	5,822					+[(c)]
7	5,700	-	-	-	-			+		
8	4,655	-	-	-	-			+		
8	4,539	-	-	-	-			+		
6	4,362	4	4,400	3	4,432	+				
6	4,278	5	2,270	6	4,319				+	
10	4,215	10	4,224	8	4,190					+[(c)]
8	4,128	9	4,120	9	4,135					+[(b)]
8	4,039	5	4,116	6	4,104		+			
7	3,975	9	3,967	7	3,948	+				
10	3,880	-	-	-	-			+		
9	3,739	6	3,855	7	3,821	+				
6	3,711	4	3,721	4	3,715					+[(b)]
4	3,644	3	3,580	5	3,605	+				
10	3,368	9	3,421	10	3,339	+				
8	3,200	10	3,253	10	3,315					+[(b)]
10	3,105	9	3,197	9	3,227					+[(c)]
6	2,961	5	3,010	6	2,962	+				
9	2,595	9	2,620	7	2,530				+[(a)]	
8	2,323	5	2,411	7	2,415				+	
4	2,296	5	2,354	5	2,308	+				
5	1,977	5	1,975	6	1,978	+				
8	1,951	-	-	-	-			+		
5	1,842	8	1,893	7	1,884	+				
7	1,811	7	1,798	5	1,818	+				
5	1,806	-	-	-	-			+		
9	1,659	-	-	-	-			+		
7	1,545	8	1,542	8	1,550	+				
4	1,522	-	-	-	-			+		
5	1,383	3	1,374	6	1,380	+				
8	1,353	6	1,365	7	1,360	+				
6	1,260	4	1,254	4	1,285				+[(a)]	
8	1,240	6	1,210	6	1,219				+	
7	1,153	5	1,145	5	1,137				+	

[(a)]Cristobalit; [(b)]Albit; [(c)]Ortoclaz. Sunt marcate liniile de diagnostic. Condiţii experimentale: aparat: TUR-M.61; anticatod Fe, radiaţie CuK_{α}; 15 A; 30 KV; timp de expunere: 4 ore; D = 57,3 mm; d = 0,5 mm.

Tabelul IV.21. Analiza röentgenografică a fracţiunilor zeolitice separate din probele de tuf vulcanic din perimetrul Nereju, jud. Vrancea.

N.5-8/13		N.11-3/21		N.17-10/7		Minerale identificate					
I	d/n	I	d/n	I	d/n	Clp.	Heu.	Ana.	Mord.	Cuarţ	Fep.
6	10,391	6	10,440	7	10,415	+					
9	9,755	9	9,732	7	9,729		+				
10	8,960	8	8,946	10	8,970	+					
5	8,828	-	-	6	8,835		+				
9	8,478	-	-	7	8,544				+		
7	7,744	5	7,753	6	7,736	+					
3	6,438	4	6,455	4	6,400						+(c)
9	5,827	9	5,846	10	5,822			+			
8	5,615	10	5,600	8	5,714			+			
8	4,587	6	4,517	6	4,622				+		
6	5,275	5	5,319	-	-		+				
5	4,390	7	4,381	7	4,394	+					
5	4,270	4	4,279	5	4,263					+	
9	4,215	9	4,243	9	4,189						+(c)
8	4,122	6	4,135	7	4,211						+(b)
10	4,101	8	4,057	-	-					+(a)	
9	3,795	8	3,862	8	3,915				+		
6	3,730	4	3,714	4	3,725						+(b)
-	-	7	3,419	4	3,437	+					
8	3,363	7	3,360	9	3,375					+	
5	3,345	-	-	7	3,352		+				
6	3,211	8	3,188	8	3,159						+(c)
8	2,945	10	2,937	9	2,925			+			
6	2,820	7	2,789	7	2,882		+				
-	-	7	2,710	7	2,729		+				
4	2,566	5	2,508	-	-					+(a)	
5	2,330	3	2,311	6	2,315					+	
7	2,055	-	-	5	2,175				+		
10	1,900	6	1,928	8	1,925			+			
3	1,832	5	1,825	7	1,812						+(b)
-	-	-	-	4	1,800				+(?)		
7	1,797	7	1,782	6	1,814					+	
6	1,736	8	1,725	10	1,742			+			
-	-	-	-	3	1,696		+(?)				
5	1,709	9	1,690	-	-					+(a)	
7	1,667	5	1,655	5	1,674				+(?)		
8	1,420	3	1,450	5	1,431					+	
7	1,275	4	1,290	-	-					+(a)	
4	1,260	6	1,251	6	1,273					+	

(a)Cristobalit; (b)Albit; (c)Ortoclaz. Sunt marcate liniile de diagnostic. Clp – clinoptilolit; Heu – heulandit; Ana – analcim; Mord – mordenit; Fep – feldspaţi. Aparat: TUR-M.61; anticatod Fe, radiaţie CuK_{α}; 15 A; 30 KV; expunere: 4 ore; D = 57,3 mm; d = 0,5 mm.

Deşi am avut la dispoziţie un volum relativ mare de date referitoare la geochimia tufurilor vulcanice şi a zeoliţilor autigeni, interpretările şi ipotezele formulate de noi au fost făcute cu multă prudenţă deoarece: (1) corelarea şi

generalizarea acestor date este extrem de dificilă, datorită caracterului „difuz" şi dispersiei lor pe problematici relativ înguste; (2) unele date analitice şi modele teoretice de interpretare, existente în literatură, sunt discutabile sub aspectul consistenţei cu rezultatele experimentale şi studiile de teren.

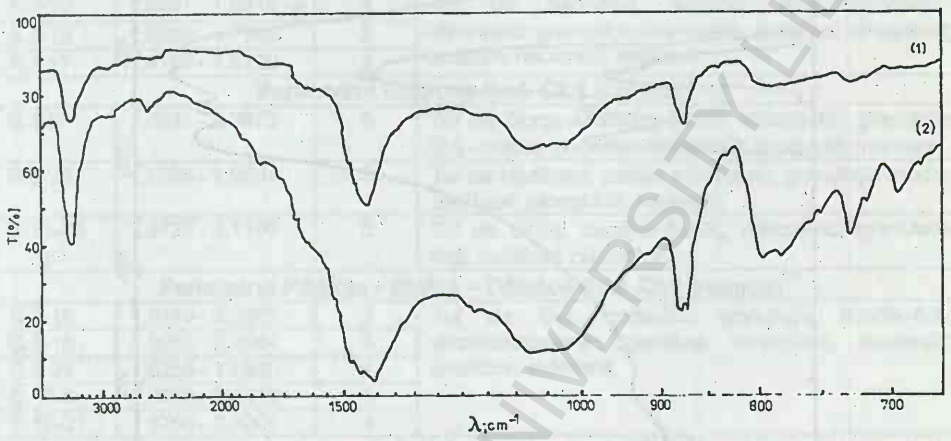


Figura IV.14. Spectrele de absorbţie în IR pentru tuful vulcanic din perimetrul Colina Iris, Cluj Napoca: (1) tuf de Sărmăşel, nivelul principal de tuf, secvenţa 1, în baza aflorimentului; (2) tuf de Sărmăşel, nivelul principal de tuf, secvenţa 2, aproximativ la limita nivelului hidrostatic (*Anexa I*). Metoda IR-3, aparat: spectrofotometru Beckman model „IR-4", analist: *D.Bulgariu*.

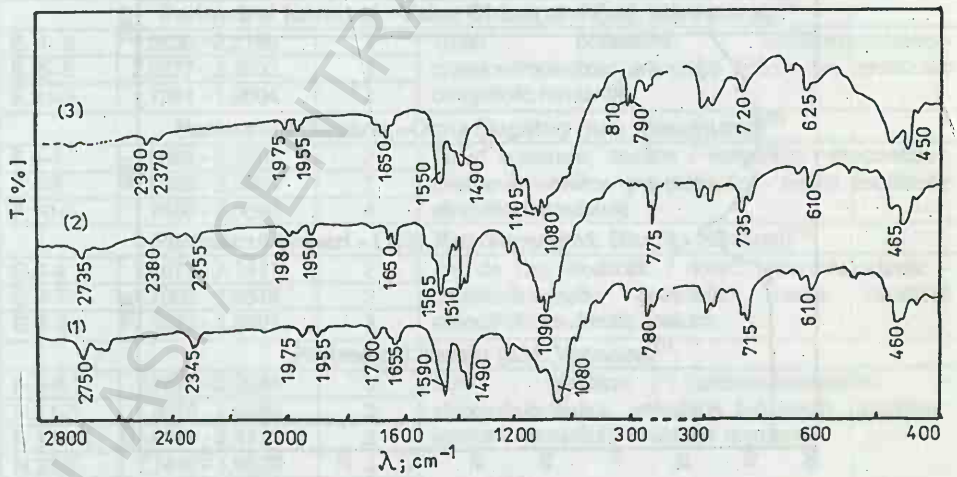


Figura IV.15. Spectrele de absorbţie în IR pentru: (1) tuf de Borşa – Apahida; (2) tuf de Hădăreni; (3) tuf de Ghiriş. Probele de tuf vulcanic au fost prelevate din perimetrul Cojocna. Analizele au fost efectuate prin metoda IR-3; aparat: spectrofotometru Beckman model „IR-4"; analist: *D.Bulgariu*.

BUJAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

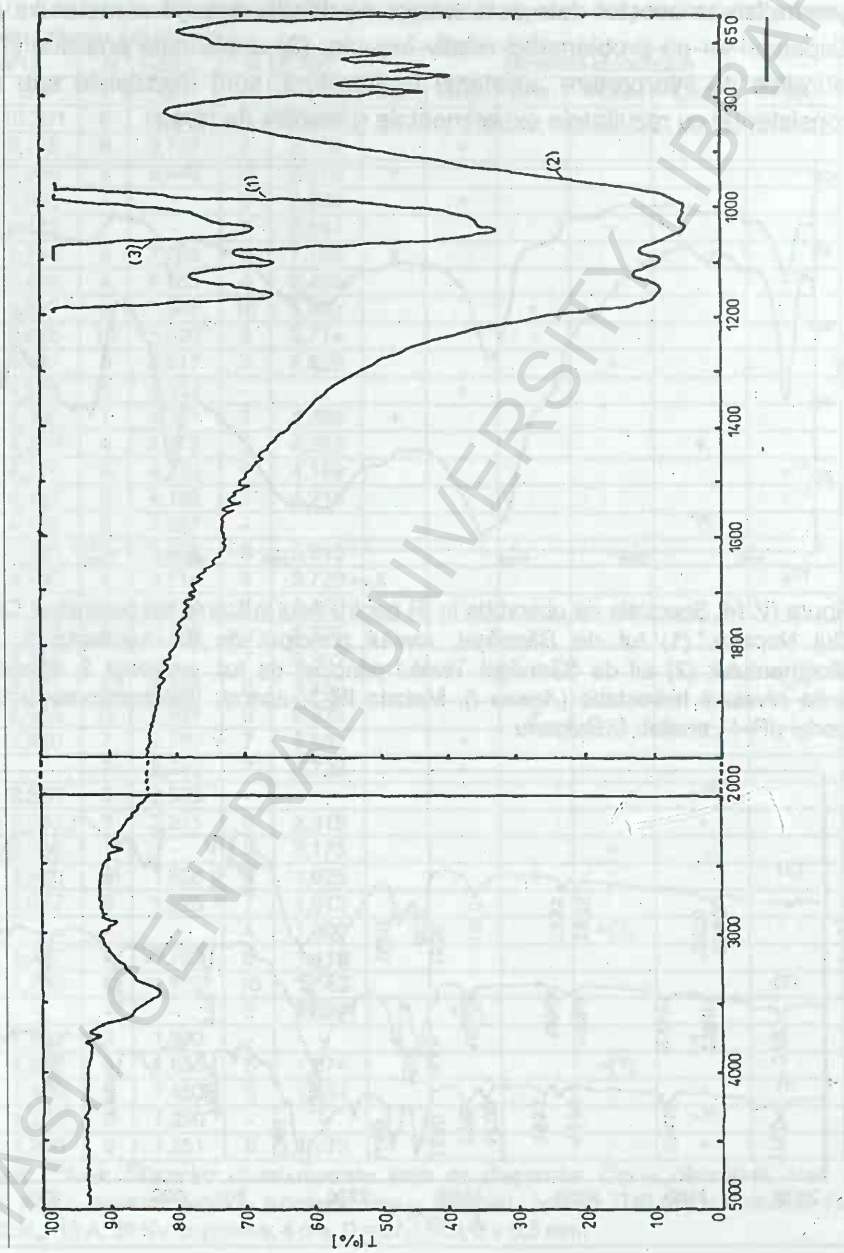


Figura IV.16. Spectrele de absorbţie în IR pentru tuful vulcanic din perimetrul Nereju, jud.Vrancea: (**1**) proba N.5-8; (**2**) proba N.11-3; (3)-N.17-10 (*tabelul III.16*). Analizele au fost efectuate prin metoda IR-3 (v. *subcapitolul III.5-4*), aparat: spectrofotometru Beckman model „IR-4", analist: *D.Bulgariu.*

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul IV.22. Greutăţile specifice ale probelor de tuf vulcanic studiate*.

Proba	G.s. [g . cm^{-3}]	Nr. det.	Observaţii
Perimetrul Colina Iris (Cluj - Napoca)[1]			
A.3-10	1,6027 - 1,9315	4	Tuf de Sărmăşel; ridacitic; vitrocristaloclastic-vitroclastic granulaţie fină–medie; zeolitizat: clinoptilolit; analcim; heulandit; mordenit .
A.3-15	1,5389 - 1,7763	2	
A.3-17	1,4106 - 1,6180	2	
Perimetrul Cojocna (jud. Cluj Napoca)[1]			
B.2-8	1,8531 - 2,2673	5	Tuf de Borşa-Apahida; dacitic; vitroclastic; granulaţie fină - medie; zeolitizat: clinoptilolit; heulandit; mordenit.
B.8-26	1,7506 - 1,9891	3	Tuf de Hădăreni; dacitic; vitroclastic; granulaţie medie; zeolitizat: clinoptilolit; heulandit.
B.11-35	1,6722 - 2,1105	5	Tuf de Ghiriş; cuarţ-andezitic; vitroclastic, granulaţie fină; zeolitizat: clinoptilolit.
Perimetrul Pâglişa - Stoina – Dăbâca (jud. Cluj Napoca)[1]			
C.3-16	1,9170 - 2,2605	3	Tuf de Dej; riodacitic; granulaţie medie–fină; vitrocristaloclastic; zeolitizat: clinoptilolit; heulandit; ananlcim; mordenit.
C.3-18	1,8053 - 2,1064	3	
C.3-22	1,6256 - 1,9930	4	
C.15-6	2,0950 - 2,5118	5	
C.15-21	1,8766 - 2,3000	4	
Perimetrul Mirşid – Ortelec (jud. Sălaj)[2]			
D.2- 7	1,6972 - 1,8222	3	Tuf de Dej; riodacitic granulaţie fină-medie; vitrocristaloclastic-vitroclastic; zeolitizat: clinoptilolit; heulandit; mordenit; analcim.
D. 2-11	1,5507 - 1,7748	3	
D. 6- 5	2,6154 - 2,8049	3	
D. 6-14	2,3898 - 2,6005	2	
D. 7- 9	2,4044 - 2,7085	2	
Perimetrul Benesat - Valea Chioarului (jud. Maramureş)[2]			
E. 1- 3	1,9630 - 2,2186	3	Tufuri riodacitice; vitrocristaloclastice-cristalovitroclastice; granulaţie fină-medie, zeolitizate: clinoptilolit; heulandit.
E. 5- 5	2,0277 - 2,3933	3	
E.21-2	1,7351 - 1,9604	2	
Perimetrul Bîrsana - Ocna Şugatag (jud. Maramureş)[1]			
F.4-4	1,8994 - 2,2207	2	Tufuri vulcanice; dacitice / riodacitice; vitroclastice - cristalovitroclastice, granulaţie: fină - medie, zeolitizate: clinoptilolit; heulandit.
F.4-7	1,9109 - 2,0581	2	
F.10-3	1,7450 - 2,0660	4	
Perimetrul Cepari - Liviu Rebreanu (jud. Bistriţa Năsăud)[2]			
G.4-4	1,8671 - 2,1411	2	Tuf de Dej; riodacitic / riolitic; vitrocristaloclastic – cristalovitroclastic; granulaţie: medie; zeolitizat: clinoptilolit; heulandit; analcim.
G.4-7	1,7003 - 1,8575	2	
G.6-3	1,6522 - 1,8803	3	
Perimetrul Nereju (jud. Vrancea)[2]			
N.5-8	1,7671 - 2,2048	3	Tufuri dacitice; cristalovitroclastice – vitrocristaloclastice; granulaţie fină-medie ; zeolitizat : analcim; clinoptilolit; heulandit; mordenit.
N.11-3	1,8010 - 2,0593	3	
N.17-10	1,8671 - 2,1752	2	
N.22-7	1,7440 - 1,9628	3	
N.29-12	1,6645 - 1,9271	2	
Perimetrul Perşani – Racoş (jud. Braşov)[1]			
P.9-5	1,8865 - 2,3008	2	Tufuri vulcanice dacitice; vitrocristaloclastice - vitroclastice; fin granulare; zeolitizate: clinoptilolit; analcim.
P.17-5	1,8307 - 2,1977	2	
P.37-2	1,7632 - 1,9255	2	

Perimetrul Slănic - Piatra Verde (jud. Prahova)[2]			
S.2-6	1,9972 - 2,2420	2	Tufuri vulcanice dacitice; cristalovitroclastice - cristaloclastice; granulaţie: fină; zeolitizate: clinoptilolit; heulandit; mordenit.
S.3-6	1,7607 - 1,8782	2	
S.19-4	1,6514 - 1,8091	2	

G.s. – greutatea specifică; determinări prin metoda picnometrică. Analist: *D.Bulgariu (1)* şi *L.Dragomir (2)*. (*) Localizarea în teren a probelor de tuf vulcanic şi caracterizarea lor mineralogico-petrografică – *anexa I*; compoziţiile mineralogice şi chimice ale probelor – în tabelele din *anexa 8*. Numărul de determinări se referă la numărul de probe de tuf cu aceleaşi caracteristici petrografice, care au fost analizate.

Coroborând observaţiile rezultate din diagramele binare şi ternare prezentate, cu rezultatele analizelor termice, prin spectroscopie de IR şi difracţie cu raze X, noi suntem de părere că geochimia zeoliţilor din grupa analcimului şi din grupa clinoptilolitului, identificaţi pe teritoriul României, poate fi privită şi dintr-un alt punct de vedere decât cel prezentat în lucrările de specialitate de până acum. În acest context am luat în discuţie două aspecte principale: (1) relaţiile genetice dintre clinoptilolit şi heulandit în tufurile vulcanice; (2) problema analcimului în paragenezele zeolitice din tufurile vulcanice de pe teritoriul României.

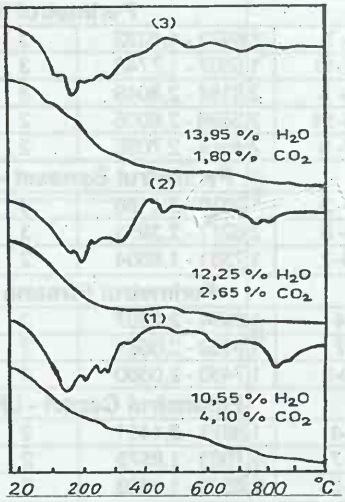


Figura IV.17. Derivatogramele pentru: (1) tuf de Borşa – Apahida; (2) tuf de Hădăreni; (3) tuf de Ghiriş. Probele de tuf vulcanic au fost prelevate din perimetrul Cojocna (*anexa I*). Analizele au fost efectuate după metodologia descrisă în *subcapitolul III.6-1*, aparat: Derivatograph MOM Budapest model „Paulik-Paulik-Erdey-2", viteza de încălzire: 8°C/min; greutatea probei 384,57 mg; creuzet ceramic, atmosferă normală.

IV.9-3.1. Relaţiile genetice dintre clinoptilolit şi heulandit în tufurile vulcanice

Clinoptilolitul este unul dintre zeoliţii autigeni cu cea mai largă răspândire în tufurile vulcanice atât din România, cât şi din lume (*R.L.Hay şi R.A.Sheppard, 2001; T.Christie, 2002*). Până în anul 1960, clinoptilolitul a fost considerat o varietate a heulanditului. *F.A.Mumpton* (1960) a propus o diferenţiere între clinoptilolit şi heulandit pe baza raportului Si/Al şi a stabilităţii lor termice. După

G.Gottardi şi E.Galli (1985) factorul decisiv pentru diferenţierea clinoptilolitului de heulandit l-ar putea constitui dimensiunile cationilor de schimb. Valoarea raportului Si/Al este 2,7 pentru heulandit şi între 4,0÷5,3 pentru clinoptilolit. După *A.Allieti* (1972), dacă la o valoare mare a raportului Si/Al predomină potasiul, atunci este vorba de clinoptilolit, iar dacă la o valoare mică a raportului Si/Al predomină calciul, este vorba de heulandit. Studiile efectuate de *Merkle* şi *Slaughter* (1968 - citat după *A.Bărbat şi Al. Marton, 1989*), *A.Alberti* (1972; 1975), *A.Allieti* (1972), *J.R.Boles* (1972), *G.Gottardi şi E.Galli (1985), D.S.Coombs et al. (1998), Ch.Baerlocher et al. (2001)* ş.a. au confirmat faptul că heulanditul şi clinoptilolitul sunt izostructurali. În interpretările curente, se consideră că valoarea redusă a raportului Si/Al din heulanditul cu calciu determină degradarea termică a acestuia la temperaturi cuprinse între 500÷550°C, iar heulanditul cu potasiu şi unele varietăţi de clinoptilolit sunt stabile până la temperaturi de cca 800°C.

Tabelul IV.23. Greutăţile specifice ale mineralelor separate din tufurile vulcanice.

Mineral	G.s. [g.cm^{-3}]. Determinări proprii		Nr. det.	G.s[g.cm^{-3}] Referinţe	Puritate probe [%, grav.]
	Limite	Media			
Clinoptilolit	1,984 - 2,244	2,114	18[a]	2,10 – 2,20 (1)	96,55 - 98,15
Analcim	2,205 - 2,318	2,261	11[a]	2,24 – 2,29 (1)	97,27 - 99,32
Sticlă vulcanică	1,316 - 2,707	2,011	25[b]	1,15 – 2,68 (2)	98,40 - 99,87
Silice	2,458 - 2,695	2,376	12[b]	2,10 – 2,70 (3)	97,10 - 98,55
Feldspaţi	2,507 - 2,632	2,564	8 [a]	2,50 – 2,80 (3)	95,81 - 98,20
Montmorillonit	2,490 - 2,558	2,524	7[b]	2,00 – 2,60 (3)	94,71 - 96,60

G.s. – greutatea specifică; determinări prin metoda picnometrică. Probele monominerale au fost obţinute prin procedeul descris în *subcapitolul III.2. Referinţe*: (1) *I.Bedelean şi S.D.Stoici (1984)*; (2) *V.V.Fevinskii şi colab. (1976)*; (3) *N.Anastasiu (1974)*. Analist: *D.Bulgariu.*

După datele existente în literatura geochimică din România, zeoliţii din rocile sedimentare sunt reprezentaţi aproape exclusiv prin clinoptilolit şi subordonat prin: laumontit, chabazit, mordenit, heulandit şi analcim. Din punct de vedere chimic, predomină zeoliţii cu calciu şi cei cu calciu şi sodiu; subordonat apar şi zeoliţii cu potasiu şi magneziu (*L.Literat, 1983; R.Cosma et al., 1983; M. Bengeanu et al., 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; R.Cosma, 1983; V.Brana et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; I.Mârza et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991*). Probele de tuf vulcanic din România conţin un clinoptilolit lamelar-prismatic, cristalizat în sistem monoclinic cu feţele marginale (010) şi mai rar terminale (001). Volumul golurilor din structura clinoptilolitului variază în jurul valorii de 7,9 x 3,5 Å, respectiv 4,4 x 3 Å, în funcţie de dimensiunile cationilor schimbabili. Raportul Si/Al =2,7÷5,3, iar cationii schimbabili caracteristici pentru clinoptilolit sunt K^+, Na^+ şi Ca^{2+}. Clinoptilolitul potasic are o stabilitate termică ridicată şi rezistenţă apreciabilă la acţiunea acizilor (*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

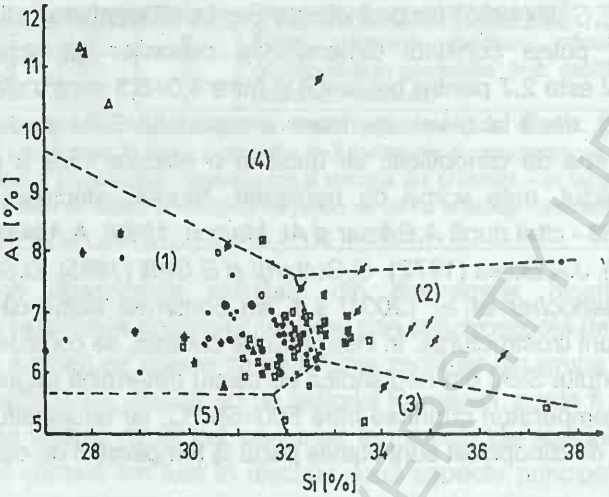


Figura IV.18. Diagrama de corelaţie Si-Al pentru tufurile vulcanice reprezentative din România. *Notaţii*: (•) Depresiunea Transilvaniei; (⊙) centura nordică de aflorare a tufului de Dej; (○) tuf de Dej din perimetrul Bistriţa-Bârgaie; (⊘) Depresiunea Baia Mare; (⊗) Depresiunea Maramureş; (□) Depresiunea Şimleu; (⊠) Depresiunea Vad-Borod; (△) Depresiunea Caransebeş; (▲) Perimetrul Slănic-Prahova; (■) Depresiunea Braşov; (✳) date proprii (*tabelul IV.17*).

Discuţii. *Diagrama Si-Al indică existenţa a 4 domenii în care se pot încadra tufurile vulcanice din România. Intervalul de variaţii ale conţinuturilor de siliciu şi aluminiu pentru tufurile vulcanice din România este relativ îngust, comparativ cu tufurile similare din SUA, Cuba, Bulgaria, Japonia sau Federaţia Rusă. Conţinutul de siliciu variază între 26,70÷42,28 %, iar conţinuturile de aluminiu variază între 5,30÷12,19 %. Pentru tufurile vulcanice zeolitizate (cu un conţinut relativ de zeoliţi ≥ 10 %) conţinutul de siliciu este de 27÷33,15 %, iar conţinutul de aluminiu este de 5,55÷8,80 %.*

***Domeniul (1)** include majoritatea tufurilor zeolitizate cu un conţinut relativ de zeoliţi ≥ 25% - după clasificarea lui I.Bedelean şi S.D.Stoici (1984) acestea ar corespunde „zeolitiţilor" şi „rocilor zeolitizate". În compoziţia mineralogică a acestor tufuri, cu un aport relativ ridicat, intră: clorite ± celadonit (≥ 1,5 %); feldspaţi: 2÷6 %, ortoclazii sunt predominanţi; ortoclazi / plagioclazi = (3÷5):1 şi biotit (1÷2 %). Din punct de vedere petrografic tufurile care se proiectează în acest domeniu sunt de tip riodacitic (cca 55 %) şi dacitic (cca 39 %). Din punct de vedere structural aceste tufuri vulcanice sunt de tip vitroclastic (cca 42 %), vitrocristaloclastice (cca 33 %) şi cristalovitroclastice (cca 21 %). Observaţia este concordantă cu rezultatele statistice prezentate în tabelele IV.15; 16.*

Tufurile vulcanice care conţin analcimul ca zeolit predominant în paragenezele zeolitice apar preferenţial în zona corespunzătoare unor conţinuturi de siliciu < 32 % şi a unor conţinuturi de aluminiu de 6,15÷8,70 %; pentru conţinuturi de siliciu > 32 % aportul analcimului la parageneza zeolitică scade foarte mult. De remarcat faptul că tufurile vulcanice care conţin clinoptilolit şi heulandit ca zeoliţi dominanţi în paragenezele zeolitice (± analcim, mordenit, laumontit etc.) se proiectează într-o zonă relativ îngustă din

domeniul (1), corespunzătoare unor conţinuturi de siliciu de 30,25÷32,90 % şi a unor conţinuturi de aluminiu de 5,55÷8,30 %. Această observaţie este în bună măsură concordantă cu rezultatele studiilor privind sinteza artificială a zeoliţilor şi echilibrele minerale din parageneze zeolitice (E.F.Freund, 1976; R.M.Barrer, 1982; M.Cruceanu et al., 1986; E.Senderov, 1988; 1993; U.Barth-Wirsching şi H.Höller,1989; G.Wolde Gabriel et al., 1995; J.Šefčk şi A.V.McCormick, 1999; S.J.Chipera şi J.A.Apps, 2001).

În ***domeniul (2)*** *al diagramei Si-Al se proiectează tufurile vulcanice slab zeolitizate cu un conţinutul relativ de zeoliţi ≤ 20 % – după clasificarea lui I.Bedelean şi S.D.Stoici (1984) acestea ar corespunde „rocilor conţinând zeoliţi". Aceste tufuri vulcanice conţin de obicei o parageneză polizeolitică, în care zeolitul predominant este clinoptilolitul şi subordonat apar (în mod constat) heulanditul şi mordenitul, iar sporadic mai apar chabazitul, laumontitul, mordenitul şi natrolitul. În acest domeniu se proiectează majoritatea ignimbritelor aflate în diferite stadii de zeolitizare. Caracteristica dominantă a tufurilor vulcanice din domeniul (2) al diagramei Si-Al o constituie bentonitizarea sau silicifierea avansată. În raport cu gradul relativ de alterare (bentonitizare sau / şi silicifiere) a tufurilor, cel puţin din punct de vedere teoretic, este posibilă delimitarea a două subdomenii: (**a**) în zona corespunzătoare unor conţinuturi de siliciu de 32,9÷34 % se proiectează de obicei tufurile vulcanice intens bentonitizate (mineralogic poate fi urmărită trecerea gradată de la bentonitizarea halloysitică-zeolitică la bentonitizarea montmorillonitică concomitent cu creşterea conţinutului de siliciu); în general, pentru tufurile vulcanice din acest subdomeniu conţinuturile de siliciu sunt mai mari decât cele de feldspaţi (silice / feldspaţi = 1,84÷3), iar dintre feldspaţi predomină ortoclazii (ortoclaz / plagioclaz = 1÷3,12); de asemenea, feldspaţii sunt intens argilizaţi (pseudomorfoze cu montmorillonit, calcit şi / sau silice criptocristalină); (**b**) în zona corespunzătoare unor conţinuturi de siliciu > 34 % se proiectează de obicei tufurile vulcanice intens silicifiate (marcată de prezenţa depunerilor de calcedonie sau silice amorfă în masa acestor tufuri); în general, pentru tufurile vulcanice din acest subdomeniu raportul silice / feldspaţi variază în limite relativ largi (0,3÷7,14), iar dintre feldspaţi predomină plagioclazii (plagioclaz / ortoclaz =1,12÷9,65); conţinuturile relativ ridicate de CaO (tabelele IV.5-8; 11-14;17; A.8-3;4;5 – anexa 8) ale acestor tufuri vulcanice (comparativ cu cele care se proiectează în domeniul 1 al diagramei Si-Al) sugerează faptul că procesul de silicifiere este aproape întotdeauna acompaniat de calcitizare – observaţie susţinută de existenţa unor intense procese metasomatice în depozitele de calcare grosiere din apropierea acestor tufuri vulcanice (I.Bedelean şi S.D.Stoici,1984; L.Gheragari et al., 1991; N.Pop et al., 1991; Gh.Damian et al., 1991) şi concordă cu rezultatele studiilor noastre anterioare.*

*În cazul tufurilor din domeniul (2) al diagramei Si-Al se pot remarca o serie de aspecte interesante: (**a**) în parageneze zeolitice nu apare analcimul; (**b**) laumontitul şi mordenitul aparent se exclud reciproc din parageneze; (**c**) la conţinuturi de siliciu mai mari de cca 34 % gradul de zeolitizare a tufurilor este extrem de mic (conţinutul relativ de zeoliţi < 5 %); (**d**) în compoziţia mineralogică a acestora nu apare celadonitul, iar micele au caracter ferifer (spre deosebire de micele care intră în compoziţia tufurilor din domeniul 1 al diagramei, care au caracter fero-magnezian).*

În ***domeniile (3) şi (4)*** *ale diagramei Si-Al se proiectează tufurile vulcanice nezeolitizate intens argilizate (domeniul 4) – având caracteristici mineralogice similare tufurilor din subdomeniul 2-a, sau intens silicifiate (domeniul 3) – având caracteristici mineralogice similare tufurilor vulcanice din subdomeniul 2-b. De remarcat faptul că, în*

domeniul (5) al diagramei Si-Al, corespunzător unor conţinuturi de siliciu cuprinse între 27÷32 % şi unor conţinuturi de aluminiu cuprinse între 5÷5,55 %, nu se proiectează nici un tip de tuf vulcanic.

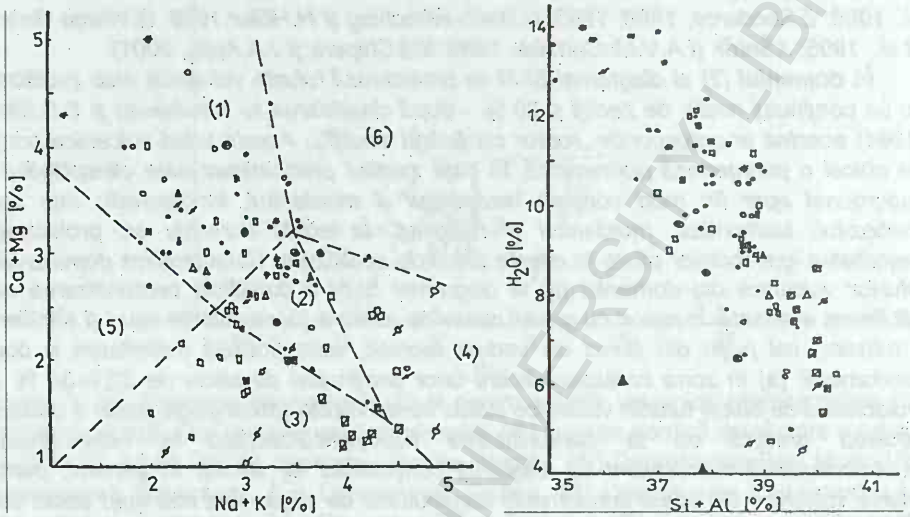


Figura IV.19. Diagramele de corelaţie (Na+K)-(Ca+Mg) şi (Si+Al)-H_2O pentru tufurile vulcanice reprezentative din România. Notaţii – *figura IV.21.*

Discuţii. *Diagrama binară (Na+K)-(Ca+Mg) indică şase domenii de proiecţie a tufurilor vulcanice. În* ***domeniul 1*** *se proiectează tufurile vulcanice care conţin clinoptilolitul ca zeolitit predominant în paragenezele zeolitice, iar în* ***domeniul 2*** *se proiectează tufurile vulcanice care conţin analcimul ca zeolit predominant în paragenezele zeolitice – acestea corespund domeniilor 1 din diagramele Si-Al, (Si+Al)-(Na+K) şi (Si+Al)-(Ca+Mg). În* ***domeniul 3*** *se proiectează tufurile nezeolitizate intens bentonitizate – corespunzător domeniilor 2-a şi 4 din diagrama Si-Al, domeniilor 2 şi 3 din diagrama (Si+Al)-(Na+K) şi domeniului 2 din diagrama (Si+Al)-(Ca+Mg) – iar în* ***domeniul 4*** *se proiectează tufurile vulcanice nezeolitizate (silicifiate) – corespunzător domeniilor 2-b şi 3 din diagrama Al-Si, domeniului 4 din diagrama (Si+Al)-(Na+K) şi domeniului 3 din diagrama (Si+Al)-(Ca+Mg).*

Diagrama (Si+Al)-H_2O deşi indică o serie de tendinţe generale de corelaţie, aceasta nu pot fi utilizate la delimitarea unor domenii caracteristice pentru tufurile vulcanice din România. Ca tendinţă generală, se evidenţiază corelaţia pozitivă între conţinutul de apă din tufurile vulcanice zeolitizate şi suma (Si+Al). Acestă corelaţie nu au însă caracter net şi general valabil, putându-se remarca variaţii cu caracter particular de la o zonă de ocurenţă la alta, în funcţie de tipul petrografic sau structural, gradul de zeolitizare şi tipul paragenezei zeolitice, intensitatea şi tipul alterărilor suferite de tufurile vulcanice etc.

La separarea mineralelor din tufurile vulcanice prin metoda magnetică izodinamică s-a observat faptul că, deşi zeoliţii au proprietăţi diamagnetice, calculul susceptibilităţilor magnetice pe baza datelor experimentale au indicat

faptul că anumite fracţiuni din aceste minerale manifestă însă proprietăţi slab paramagnetice (analog se comportă silicea şi feldspaţii). După datele noastre, cca 7÷12 % din clinoptilolit poate separa ca fracţiune slab paramagnetică (χ = (0,2884÷0,4308).10^{-6} [C.G.S]). În cazul analcimului fracţiunea slab paramagnetică (χ = (0,2884÷0,3185).10^{-6} [C.G.S]) constituie cca 1,5÷3,5 % (*D. Bulgariu, 2002*). Aceste rezultate, deşi par anormale, sunt concordante cu rezultatele analizelor chimice şi mineralogice efectuate pe probele monominerale. În cazul clinoptilolitului, ponderea fracţiunii slab paramagnetice este mai mare în cazul paragenezelor clinoptilolit + heulandit. De asemenea, paramagnetismul slab al fracţiunilor clinoptilolitice ar putea fi corelat cu creşterea relativă a conţinutului de calciu şi potasiu din aceste probe, însă numărul mic de analize existente pentru zeoliţii autigeni din România nu permite deocamdată acest lucru.

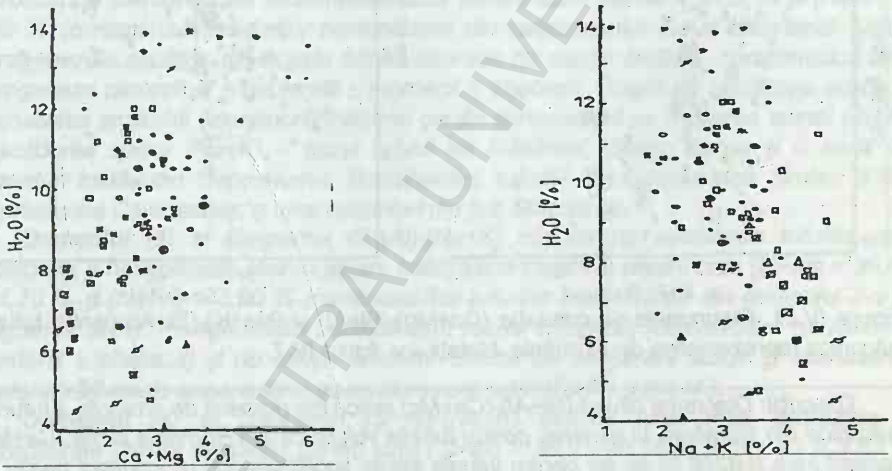


Figura IV.20. Corelaţiile (Ca+Mg)-H_2O şi (Na+K)-H_2O pentru tufurile vulcanice reprezentative din România. Notaţii: v. *figura IV.21.*

Discuţii. *Diagramele (Na+K)-H_2O şi (Ca+Mg)-H_2O, deşi indică o serie de tendinţe generale de corelaţie, nu pot fi utilizate la delimitarea unor domenii caracteristice pentru tufurile vulcanice din România. Ca tendinţe generale, se evidenţiază corelaţia pozitivă între conţinutul de apă din tufurile vulcanice zeolitizate şi suma (Ca+Mg) şi corelaţia negativă a conţinutului de apă şi suma (Na+K). Aceste corelaţii nu au însă caracter net şi general valabil, putându-se remarca variaţii cu caracter particular de la o zonă de ocurenţă la alta, în funcţie de tipul petrografic sau structural, gradul de zeolitizare şi tipul paragenezei zeolitice, intensitatea şi tipul alterărilor suferite de tufurile vulcanice.*

Studiile prin difracţie cu raze X şi spectroscopie de IR efectuate de noi asupra fracţiunilor cu clinoptilolit şi heulandit separate din tufurile vulcanice,

coroborate cu rezultatele obţinute la determinarea capacităţilor de schimb cationic şi a comportării acestor zeoliţi faţă de acizi şi baze, au permis formularea unor criterii suficient de exacte pentru diferenţierea clinoptilolitului de heulandit şi a formelor sub care aceşti doi zeoliţi pot să apară în tufurile vulcanice. Una dintre concluziile importante ale acestor studii este că ponderea heulanditului la paragenezele zeolitice din tufurile vulcanice din România este mai mare decât a fost estimată în diferite studii anterioare, iar relaţiile genetice dintre clinoptilolit şi heulandit în tufurile vulcanice din România au un caracter particular.

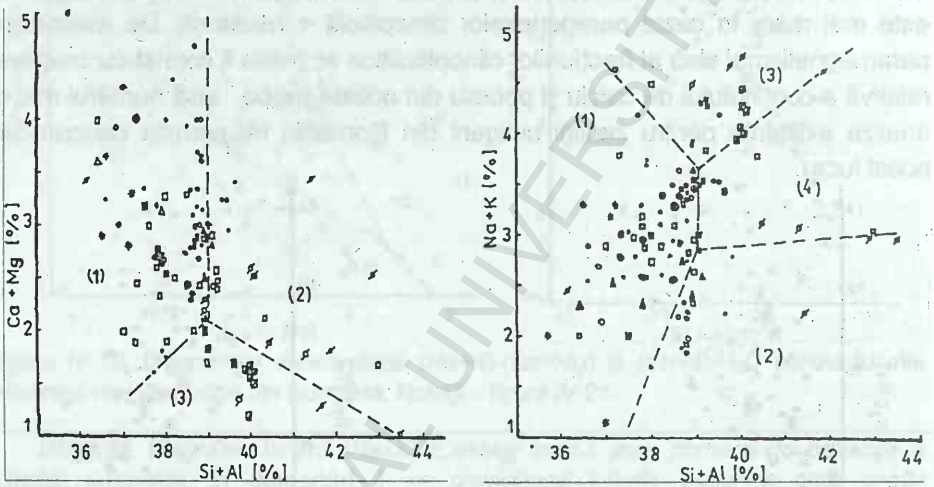


Figura IV.21. Diagramele de corelaţie (Ca+Mg)-(Si+Al) şi (Na+K)-(Si+Al) pentru tufurile vulcanice reprezentative din România. Notaţii – v. *figura IV.7.*

Discuţii: *Diagrama binară (Si+Al)-(Ca+Mg) indică trei domenii de proiecţie a tufurilor vulcanice din România. În general, pentru tufurile vulcanice din România suma (Ca+Mg) variază între 0,92÷6,18 %, iar pentru tufurile intens zeolitizate (cu un conţinut relativ de zeoliţi ≥ 25 %) suma (Ca+Mg) variază între limitele 1,24÷5,40 %.* ***Domeniul (1)*** *al diagramei (Si+Al)-(Ca+Mg) include tufurile vulcanice zeolitizate pentru care (Si+Al) ≤ 39,15 % şi (Ca+Mg) ≥ 1,27 %, corespunde domeniilor 1 din diagramele Si-Al şi (Si+Al)-(Na+K). Paragenezele zeolitice cu analcimul zeolit dominant nu ocupă o zonă bine delimitată din acest domeniu.* ***Domeniul (2)*** *al diagramei (Si+Al)-(Ca+Mg) include tufurile vulcanice nezeolitizate (bentonitizate) pentru care (Si+Al)> 39,15 % şi (Ca+Mg) = 1,60÷3,11 %, corespunzător domeniilor 2-a şi 4 din diagrama Si-Al şi domeniilor 2 şi 3 din diagrama (Si+Al)-(Na+K).* ***Domeniul (3)*** *al diagramei (Si+Al)-(Ca+Mg) include tufurile vulcanice nezeolitizate (silicifiate) pentru care (Si+Al) = 38,65÷43,51 % şi (Ca+Mg) = 0,92÷2,38 %, corespunzător domeniilor 2-b şi 3 din diagrama Si-Al şi domeniului 4 din diagrama (Si+Al)-(Na+K).*

Diagrama binară (Si+Al)-(Na+K) evidenţiază patru domenii de proiecţie pentru tufurile vulcanice din România, în bună măsură concordant cu aspectele menţionate

anterior. Suma Si+Al variază între limitele 35,20÷44 %, iar suma Na+K variază între limitele 1,10÷5,70 %, oarecum asemănător tufurilor din Bulgaria, Uzbekistan şi Etiopia.

*În **domeniul (1)** al diagramei (Si+Al)-(Na+K) se proiectează tufurile vulcanice intens zeolitizate (cu un conţinut relativ de zeoliţi ≥ 25 %), pentru care suma (Si+Al)< 39,15 % (corespunzător domeniului 1 din diagrama Si-Al). În general, tufurile care conţin analcimul ca zeolit dominant în paragenezele zeolitice se plasează în zona (Si+Al) = 35,0 ÷38,50 % şi (Na+K)=1,1÷3,35 %. Se remarcă două aspecte importante: (a) atât paragenezele zeolitice cu analcimul predominant, cât şi cele monozeolitice cu clinoptilolit nu corespund tufurilor vulcanice cu valorile cele mai mari ale sumei (Na+K); (b) conţinutul de analcim din paragenezele zeolitice scade, în general, concomitent cu creşterea sumei (Si+Al); fără a se putea stabili o tendinţă de variaţie clară, se constată faptul că deşi analcimul şi laumontitul nu se exclud reciproc din paragenezele zeolitice din tufurile vulcanice, totuşi laumontitul apare preferenţial în paragenezele care conţin clinoptilolit şi heulandit predominant în forma calcică.*

***Domeniul (2)** al diagramei (Si+Al)-(Na+K) include tufuri vulcanice slab zeolitizate şi nezeolitizate (bentonitizare montmorillonitică) pentru care (Si+Al) > 37,5 % şi (Na+K) ≤ 2,95 % (corespunzător tufurilor bentonitizate din subdomeniul 2-a al diagramei Si-Al). Paragenezele zeolitice din aceste tufuri vulcanice nu conţin analcim, caracteristică fiind parageneza clinoptilolit + heulandit ± mordenit ± chabazit. Gradul de zeolitizare scade şi intensitatea argilizării (montmorillonitizare) creşte concomitent cu creşterea sumei (Si+Al) şi scăderea sumei (Na+K) – cazul tufului de Hădăreni, Ghiriş, Bazna şi o serie de orizonturi locale din Depresiunea Transilvaniei, tufurile din Depresiunea Şimleu şi din Depresiunea Caransebeş, a unor orizonturi din jud. Bistriţa etc.*

***Domeniul (3)** al diagramei (Si+Al)-(Na+K) include de asemenea tufurile slab zeolitizate şi nezeolitizate (bentonitizare halloysitică-zeolitică) pentru care (Si+Al) = 36,45 ÷41,70 % şi (Na+K) > 3,60 % (corespunzător tufurilor bentonitizate din domeniul 2-a al diagramei Si-Al). Paragenezele zeolitice sunt foarte complexe (clinoptilolit + heulandit ± mordenit ± chabazit) şi nu conţin analcim. Gradul de zeolitizare scade şi intensitatea bentonitizării creşte concomitent cu creşterea sumelor (Si+Al) şi (Na+K).*

***Domeniul (4)** al diagramei (Si+Al)-(Na+K) include tufuri slab zeolitizate şi nezeolitizate (intens silicifiate) pentru care (Si+Al) = 36,91÷43,16 % şi (Na+K) > 3,63 % (corespunzător tufurilor silicifiate din subdomeniul 2-b al diagramei Si-Al). Paragenezele sunt polizeolitice, complexe, caracteristică fiind prezenţa natrolitului şi laumontitului.*

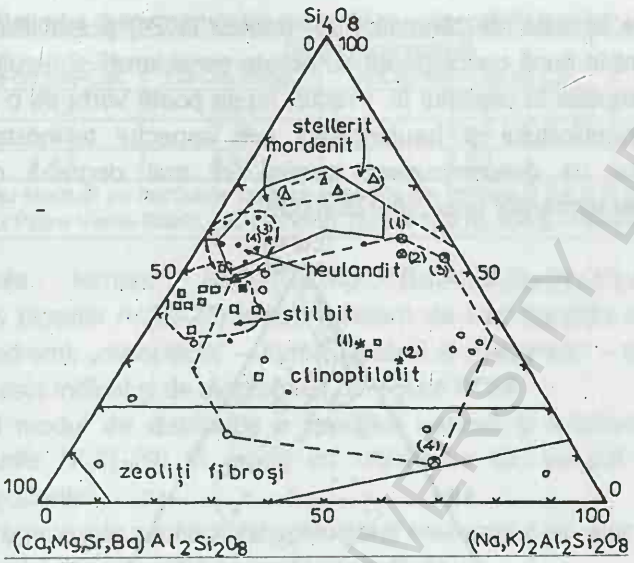
Coroborarea datelor proprii cu cele din literatură permit formularea următoarelor ipoteze referitoare la natura clinoptilolitului din tufurile vulcanice din România:

1. Fie este vorba de un clinoptilolit autigen prezent în formele K-, Na- şi Ca-clinoptilolit, între care există un echilibru dinamic de trasformare (procese de „trans-zeolitizare"). Rezultatele analizelor termice, prin difracţie cu raze X şi spectroscopie de IR, indică o distribuţia neuniformă a formelor cu calciu şi alcaline ale clinoptilolitului în granulele probelor studiate - primele concentratate spre exterior, iar ultimele spre interiorul granulelor. Datele de care dispunem în acest moment sunt insuficiente pentru a proba această ipoteză.

2. Fie este vorba de coexistenţa a două tipuri genetice de clinoptilolit: o varietate cu un conţinut mai ridicat de silice, fin granulară şi mai abundentă în care predomină formele alcaline (provenită probabil din masa fundamentală a tufului) – „clinoptilolit primar" (?) şi o varietate asociată granulelor de sticlă vulcanică în care predomină formele calcice – clinoptilolit autigen. Ipoteza este parţial consistentă cu observaţiile făcute la separarea şi concentrarea zeoliţilor din tufurile vulcanice, la studiul tufurilor vulcanice şi zeoliţilor naturali prin difracţie cu raze X, prin spectroscopie de IR şi analize termice, respectiv prin studiile microscopice. Rezultatele studiilor noastre, cel puţin pentru probele de zeoliţi şi tufuri zeolitice investigate, nu pot proba univoc această ipoteză.

3. Zeoliţii din grupa clinoptilolitului şi cei din grupa heulanditului, descrişi în România, se înscriu foarte bine în două serii de soluţii solide (seria „clinoptilolit-heulandit"), concordant cu ipoteza formulată de *Y.Nakamuta* (1993). Ipoteza poate fi criticată din mai multe puncte de vedere, însă, judecând după rezultatele existente referitoare la cristalochimia, mineralogia şi geochimia acestor zeoliţi, această ipoteză are un plus de consistenţă şi pare mai adecvată pentru interpretarea geochimiei clinoptilolitului şi heulanditului din tufurile vulcanice din Româna. În cele ce urmează vom încerca să argumentăm această ipoteză.

Corelaţiile dintre raportul Si/Al, natura şi conţinutul cationului de schimb şi termostabilitatea zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit au arătat că formele cu calciu ale clinoptilolitului şi heulanditului au o stabilitate termică mai mică decât formele alcaline. Diferenţierea accentuată, sub aspectul termostabilităţii şi mecanismelor de descompunere termică, a formelor cu calciu şi alcaline corespunzătoare zeoliţilor din seria heulandit-clinoptilolit se datorează în mare măsură naturii, conţinuturilor şi modului de distribuţie a cationilor schimbabili în reţelele zeolitice. *K.Koyama şi Y.Takeuchi* (*1977*) argumentează faptul că, în mod normal, în reţeaua clinoptilolitului poziţia M_1 este ocupată de Na^+, poziţia M_2 de Ca^{2+}, iar poziţia M_3 de K^+. În acelaşi studiu este subliniat rolul stabilizant al cationului K^+ în poziţia M_3 a reţelei clinoptilolitului. După *G.Gottardi* şi *E.Galli* (*1985*), pentru clinoptilolitul în care cationii K^+ sunt excedentari, în raport cu numărul poziţiilor M_3, aceştia au tendinţa de a substitui Na^+ din poziţiile M_1. Substituţia K^+ şi Na^+ între poziţiile M_3 ş M_1 ale reţelei clinoptilolitului este acompaniată de o scădere a conţinutului de apă din zeolit. *A.Alberti* (1972; 1975), *A.Alietti* (1972), *Th.Armbruster* (1993), *E.Passaglia* şi *R.A.Sheppard* (2001) au argumentat rolul destabilizant al Ca^{2+} în poziţia M_2 a reţelei clinoptilolitului, iar *O.E.Petrov* (1993), la studiul stabilităţii termice a clinoptilolitului activat termic, încearcă să coreleze efectele individuale ale distribuţiei celor doi cationi în diferitele poziţii ale reţelei clinoptilolitului.



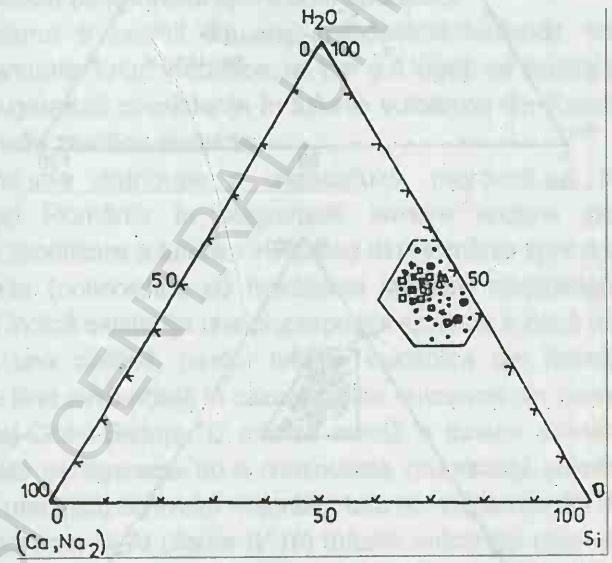


Figura IV.22. Studiul comparativ al chimismul zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit. Notaţii: (O) clinoptilolit; (⊗) clinoptilolit date proprii (1 –proba SZ-11; 2 –proba SZ-28; 3 – proba SZ-55; 4 –proba SZ-68); (□) stilbit (proba MZ-57: ☒); (Δ) stellerit; (•) heulandit; (*) heulandit date proprii (1–proba SZ-11; 2–proba SZ-28; 3–proba MZ-19; 4–proba MZ-26).

Rezultatele obţinute de noi la analiza chimică şi termică a clinoptilolitului şi heulanditului din tufurile vulcanice din România concordă foarte bine cu aceste observaţii. Corelaţiile stabilite de noi între valorile raporturilor dintre formele cu

BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY CENTRAL LIBRARY

calciu şi cele alcaline ale clinoptilolitului (*tabelul IV.24*) şi stabilitatea termică a acestora sunt în bună concordanţă cu aceste consideraţii şi rezultatele studiilor noastre prezentate în capitolul III. Practic, nu se poate vorbi de o diferenţiere a formelor clinoptilolitului şi heulanditului sub aspectul termostabilităţii şi al mecanismelor de descompunere termică, ci mai degrabă de aspectele particulare ale termenilor unei „serii izomorfe".

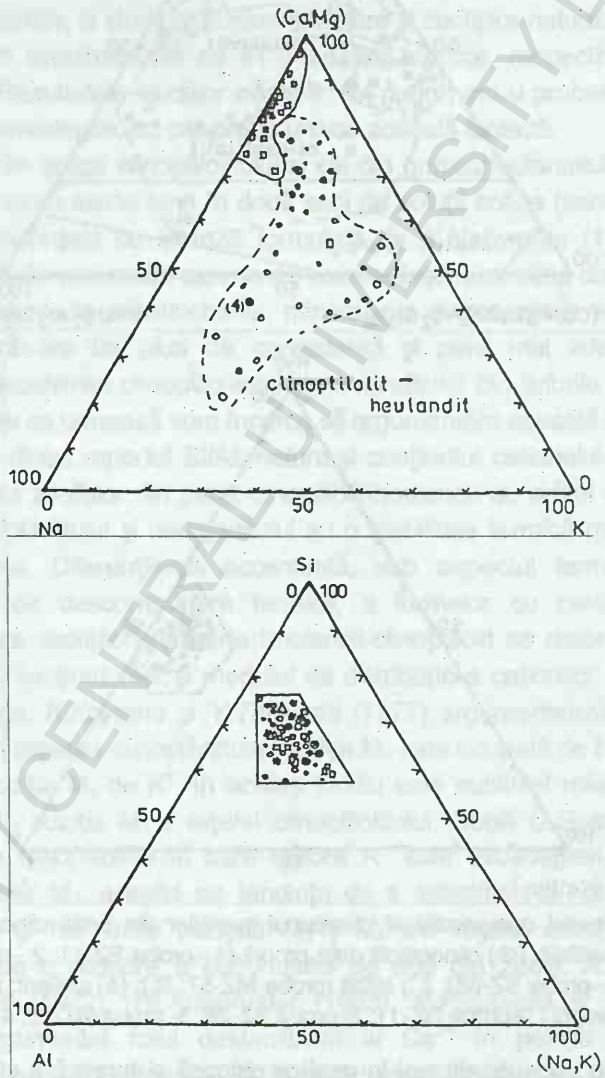


Figura IV.23. Studiul comparativ al chimismul zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit. Notaţii: *figura IV.22.*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul IV.24. Raportul dintre formele de existenţă ale clinoptilolitului dintr-un tuf vulcanic.

Detalii / Proba	[%,grav.] clinoptilolit			
	Ca-clp./Na-Clp.	Ca-Clp./K-clp.	Ca-Clp./(Na-Clp.+K-Clp.)	Na-Clp./K-Clp.
S.2-6/28	1,42	7,23	1,19	5,06
S.2-6/21	1,43	7,24	1,19	5,06
S.19-4/19	1,43	8,51	1,22	5,94

Determinările s-au efectuat pe fracţiunile zeolitice separate din probele S.2-6 şi S.19-4 (tuf vulcanic dacitic, perimetrul Piatra Verde-Slănic, jud. Prahova). Notaţii: (Ca,Na,K)-clp.–formele clinoptilolitului.

Diagramele ternare Si_4O_8-(Ca,Mg,Sr,Ba)$Al_2Si_2O_8$-(Na,K)$_2Al_2Si_2O_8$ şi (Ca,Mg)-Na-K (*figurile IV.22-26*) indică suficient de clar tranziţia continuă între doi termeni extremi: „clinoptilolit" – forma alcalină şi „heulandit" – forma calcică. Acelaşi lucru este indicat şi de diagramele din *figura IV.24.*

Urmărind modul de distribuţie a zeoliţilor naturali şi a tufurilor vulcanice zeolitice (*figurile IV.21-29*) în raport cu chimismul lor, se pot face câteva observaţii importante:

(1) În paragenezele zeolitice clinoptilolitul şi heulanditul nu apar împreună cu alţi zeoliţi cu calciu (laumontitul apare doar sporadic).

(2) Analcimul şi zeoliţii din seria clinoptilolit-heulandit, chiar dacă apar împreună în anumite tufuri vulcanice, nu par a fi legaţi de acelaşi proces genetic; acest lucru sugerează coexistenţa în tufurile vulcanice din România a cel puţin două parageneze zeolitice distincte.

(3) Modul de distribuţie a chabazitului, mordenitului, laumontitului şi natrolitului din România în diagramele ternare susţine ipoteza evoluţiei procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice din România spre două parageneze zeolitice diferite (concordant cu rezultatele studiilor mineralogice). *I.Mârza şi colab.* (1991) indică existenţa unei superpoziţii spaţiale a două parageneze, una andezitică şi una riolitică, pentru tufurile vulcanice din România – această particularitate fiind evidenţiată în cazul tufurilor vulcanice din perimetrele Dej-Cluj Napoca şi Dej-Ciceu-Bistriţa. O analiză atentă a datelor existente în literatură arată că aceste parageneze au o continuitate (cu variaţii chimico-mineralogice mai mari sau mai mici) la nivelul majorităţii tufurilor vulcanice din România.

(4) În diagrama Si-Al (*figura IV.18*) tufurile vulcanice care conţin analcimul ca zeolit predominant în paragenezele zeolitice apar preferenţial în zona corespunzătoare unor conţinuturi de siliciu < 32 % şi a unor conţinuturi de aluminiu de 6,15÷8,70 %; pentru conţinuturi de siliciu > 32 % aportul analcimului la parageneza zeolitică scade semnificativ; de remarcat faptul că tufurile vulcanice care conţin clinoptilolit şi heulandit ca zeoliţi dominanţi în paragenezele zeolitice (± analcim, mordenit, laumontit etc.) se proiectează într-o zonă relativ îngustă din domeniul (1), corespunzătoare unor conţinuturi de siliciu de 30,25÷

32,90 % şi a unor conţinuturi de aluminiu de 5,55÷,30 % - această observaţie este concordantă cu rezultatele studiilor privind sinteza artificială a zeoliţilor.

(**5**) În cazul tufurilor din domeniul (2) al diagramei Si-Al (*figura IV.18*) se remarcă faptul că în paragenezele zeolitice nu apare analcimul. Laumontitul şi mordenitul aparent se exclud reciproc din aceste parageneze. La conţinuturi de siliciu mai mari de cca 34 %, gradul de zeolitizare a tufurilor este extrem de mic (conţinutul relativ de zeoliţi < 5 %). În compoziţia mineralogică a acestora nu apare celadonitul, iar micele au caracter ferifer (spre deosebire de micele care intră în compoziţia tufurilor din domeniul 1 al diagramei, care au caracter feromagnezian).

(**6**) În cazul tufurilor vulcanice din domeniul (1) al diagramei (Si+Al)-(Na+K) (*figura IV.21*) se remarcă faptul că cele care conţin analcimul ca zeolit dominant în paragenezele zeolitice se plasează în zona (Si+Al)=35,0÷38,50 % şi (Na+K) = 1,1÷3,35 %; atât paragenezele zeolitice cu analcimul predominant, cât şi cele monozeolitice cu clinoptilolit nu corespund tufurilor vulcanice cu valorile cele mai mari ale sumei (Na+K), iar conţinutul de analcim din paragenezele zeolitice scade concomitent cu creşterea sumei (Si+Al). Fără a se putea stabili o tendinţă de variaţie clară, se constată faptul că, deşi analcimul şi laumontitul nu se exclud reciproc din paragenezele zeolitice din tufurile vulcanice, totuşi laumontitul apare preferenţial în paragenezele care conţin clinoptilolit şi heulandit predominant în formele cu calciu.

Urmărind ecuaţiile de corelaţie şi modul de distribuţie a clinoptilolitului şi heulanditului în diagramele T_{max}= f[Si/Al;(Si+Al+Fe)/H_2O;Si/H_2O;Al/H_2O;Na+K şi Ca+Mg] (*figura III.59*), se constată că probele acestor zeoliţi se proiectează în câmpuri distincte, similare diagramelor de corelaţie dintre frecvenţele de vibraţie (simetrice şi asimetrice) şi aceiaşi parametri chimico-structurali (*figurile III.35; 36; 37*). Observaţia nu pare a fi întâmplătoare şi lipsită de utilitate. Modul de distribuţie a zeoliţilor naturali din România în diagramele T_{max}= f [Si/Al; (Si+Al+Fe)/H_2O; Si/H_2O; Al/H_2O; Na+K şi Ca+Mg] (*figurile III.59; 60*) şi în diagramele de corelaţie dintre $\nu_{asim.}$; $\nu_{sim.}$; δ pentru [T-O] şi Si, Al, Si/Al, Si/H_2O, Al/H_2O (*figurile III.35; 36; 37*) conduce la o serie de concluzii şi observaţii în bună măsură concordante cu cele formulate anterior pe baza diagramelor binare şi ternare prezentate în acest capitol.

Pe baza proprietăţilor termice, *A.Alietti* (1972) pune în evidenţă existenţa a două tipuri de heulandit şi un singur tip de clinoptilolit, corespunzător formulei cristalochimice generale: $R^{+}_{x}R^{2+}_{y}(Al_{x+2y}Si_{36-x-2y}O_{72}).nH_2O$. Datele existente în literatura de specialitate referitoare la cristalochimia, proprietăţile spectrale şi termice ale zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit (*J.R.Boles, 1972; M.*

Flaningen, 1977; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; G.Gottardi şi E.Galli, 1985, Y. Nakamuta, 1993; O.G.Petrov, 1993; D.S.Coombs et al., 1998; Baerlocher et al., 2001; E.Passaglia şi R.A.Sheppard, 2001) concordă foarte bine cu rezultatele studiilor efectuate de *A.Alietti*. În 1985 *G.Gottardi* şi *E.Galli* sugerează existenţa unei serii izomorfe continue pentru zeoliţii din grupa clinoptilolit-heulandit, serie care se desfăşoară între termenii limită corespunzători formulelor cristalochimice: $(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 24H_2O$ şi $(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 20\ H_2O$.

Y.Nakamuta (1993) sugerează caracterizarea chimismului zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit cu ajutorul parametrilor: $R^+/(R^+ + R^{2+})$ şi Al/(Al+Si). Corelarea celor doi parametri chimico-structurali a permis separarea a două subgrupe în seria zeoliţilor clinoptilolit-heulandit:

(1) „Heulanditul de tip 1" şi „heulanditul de tip 2" corespunzător soluţiilor solide de tipul: $R^{2+} + 2\ Al \leftrightarrows 2\ Si$. În diagrama $R^+/(R^+ + R^{2+})$-Al/(Al+Si) (*figura IV.24*), „heulanditul de tip 1" se proiectează în domeniul corespunzător unor conţinuturi relativ mari de aluminiu, în care $R^{2+} > 3$ şi $(R^+ + R^{2+}) = 4 \div 6$. „Heulanditul de tip 2" se proiectează în domeniul corespunzător unor conţinuturi „medii" de aluminiu, în care $R^{2+} = 2\text{-}3$ şi $(R^+ + R^{2+}) = 4 \div 5$.

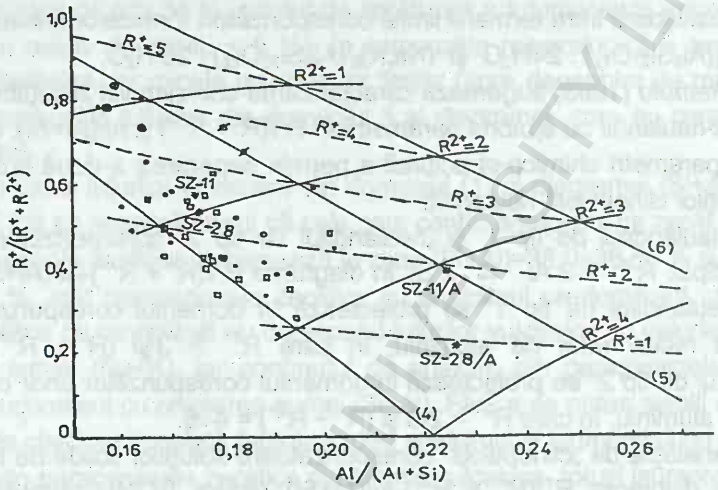
(2) Varietăţile de „clinoptilolit" corespunzătoare soluţiilor solide de tipul: $2\ R^+ \leftrightarrows R^{2+}$. În diagrama $R^+/(R^+ + R^{2+})$-Al/(Al+Si) (*figura IV.24)* „clinoptilolitul" se proiectează în domeniul corespunzător unor conţinuturi relativ mici de aluminiu, în care $R^{2+} < 2$ şi $(R^+ + R^{2+}) = 4 \div 6$.

Deşi procedeul aplicat de *Y.Nakamuta* este consistent atât cu rezultatele analizelor statistice efectuate de *D.B.Hawkins* (1974), cât şi cu un număr însemnat de rezultate experimentale existente, acesta prezintă totuşi o serie de deficienţe, mai ales în ceea ce priveşte dimensionarea câmpurilor din diagrama de corelaţie şi metodologia utilizată la discriminarea celor două subgrupe în seria zeoliţilor clinoptilolit-heulandit.

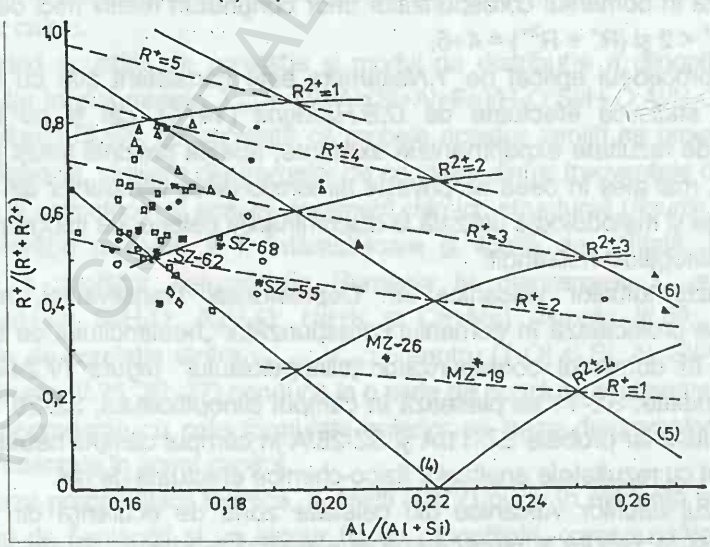
În cazul tufurilor vulcanice din Depresiunea Transilvaniei, majoritatea probelor se proiectează în domeniul corespunzător „heulanditului de tip 2" (cca 74 %) şi în domeniul corespunzător „clinoptilolitului" (*figura IV.24-a*). Dintre probele studiate, SZ-11 se plasează în câmpul clinoptilolitului, SZ-28 în câmpul heulanditului-2 iar probele SZ-11/A şi SZ-28/A în câmpul câmpul heulanditului-1, concordant cu rezultatele analizelor fizico-chimice efectuate de noi.

În cazul tufurilor vulcanice din celelalte zone de ocurenţă din România (*figura IV.24-b*), cca 86 % dintre probe se plasează în câmpul clinoptilolitului, cca 11 % se proiectează în câmpul heulandit-2 şi cca 3 % în câmpul heulandit-1. Dintre probele studiate, SZ-55, SZ-62 şi SZ-68 se proiectează în câmpul heulandit-2, iar MZ-26 şi MZ-19 în câmpul heulandit-1, concordant cu rezultatele

analizelor şi interpretărilor efectuate de noi. Modul de distribuţie a zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit din România în diagrama $R^+/(R^+{+}R^{2+})$-Al/(Al+Si) susţine în bună măsură ipoteza existenţei simultane a cel puţin două parageneze zeolitice şi evoluţia particulară a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice din România comparativ cu alte tufuri vulcanice din lume.



(a) Depresiunea Transilvaniei



(b) Alte zone de ocurenţă din România.

Figura IV.24. Diagramele de corelaţie $R^+/(R^+{+}R^{2+})$ – Al/(Al+Si) pentru zeoliţii din seria clinoptilolit-heulandit din tufurile vulcanice de pe teritoriul României. Notaţii: R^+ - cationi monovalenţi (Na^+ şi K^+); R^{2+} – cationi divalenţi (Ca^{2+} şi Mg^{2+}).

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe marginea acestor rezultate se pot face foarte multe discuţii, observaţii sau critici. Ambiguitatea unor date analitice şi interpretări existente în literatura de specialitate din România invită însă la foarte multă prudenţă. Pe de altă parte, trebuie subliniat faptul că însuşi modul de dimensionare a metodelor de interpretare a chimismului zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit, aplicate curent în studiile existente, prezintă anumite deficienţe care pot conduce la o serie de erori. Ţinând cont de toate acestea, noi am atribuit deocamdată observaţiilor şi interpretărilor efectuate o valoare relativă.

IV.9-3.2 Problema analcimului în paragenezele zeolitice din tufurile vulcanice

Analcimul constituie încă un subiect de discuţii controversate atât în ceea ce priveşte încadrarea sa sistemică (oscilându-se între grupa zeoliţilor şi grupa feldspatoizilor), cât şi sub aspectul raporturilor genetice ale acestuia cu alţi zeoliţi din tufurile vulcanice. Majoritatea studiilor şi monografiilor recente încadrează analcimul în grupa zeoliţilor (*D.S.Coombs, 1998; R.A. Sheppard şi G.J.Simandl, 1999; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001*) .

Într-un studiu relativ recent, *C.Giampaolo* şi *G.Lombardi* (1994) descriu următoarele tipuri genetice de analcim:

(1) *analcim hidrotermal* (analcim de tip H; H-analcim): apare sub formă de cristale euhedrale în geodele şi cavităţile rocilor mafice;

(2) *analcim modificat prin schimb ionic* (analcim de tip X; X-analcim): în sisteme hidrogeochimice deschise, analcimizarea (cu formarea analcimului de tip X) poate avea ca suport mineral albitul, nefelinul, leucitul sau alte minerale şi se dezvoltă ca pseudomorfoze după rocile parentale; analcimizarea leucitului a fost bine descrisă de *A.K.Gupta* şi *W.S.Fyfe* (1975);

(3) *analcim metamorfic* (analcim de tip M; M-analcim): apare ca mineral tipic faciesului metamorfic (*N.L.Dobreţov et al., 1977; A.Miyashiro,1994; M.Utada, 2001*);

(4) *analcim sedimentar* (analcim de tip S; S-analcim): are o compoziţie chimică similară rocilor parentale şi apare sub formă de cristale anhedrale în depozitele vulcanoclastice şi tufurile vulcanice printr-un complex de reacţii între sticla vulcanică şi fluidele cu un conţinut ridicat de sodiu;

(5) *analcim de tip I* (I-analcim): apare ca fenocristal în masa rocilor magmatice; formarea acestuia este reprezentată fie printr-un proces de cristalizare fracţionată din topiturile silicatice, fie printr-un ansamblu de procese secundare de alterare a leucitului primar - bazele teoretice şi experimentale care stau la baza celor două ipoteze au fost prezentate în sinteză de *H.R.Karlsson* şi *R.N.Clayton* (1990; 1991; 1993).

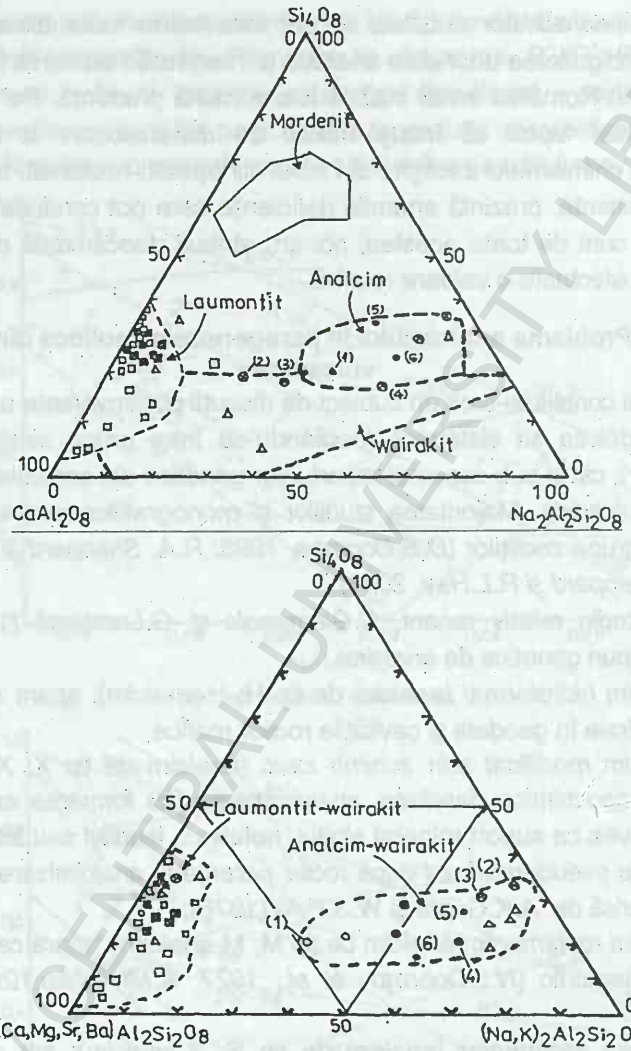


Figura IV.25. Studiul comparativ al chimismul zeoliților din grupa analcimului. Notații: (□) laumontit din România; (⊠) laumontit din bazaltele din India; (◘) laumontit din Munții Călimani; (Δ) wairakit; (O) analcim magmatic; (⊗) analcim autigen; (•) analcim de sinteză (*capitolul VI*; 5–proba AS-15 și 6–proba AS-25). Analizele proprii sunt numerotate: (1) proba MZ-47 (Brad, jud. Hunedoara); (2) proba SZ-41 (Nereju, jud. Vrancea); (3) proba SZ-32/11 (Nereju, jud. Vrancea); (4) proba A.3-17/9 (Colina Iris, Cluj Napoca).

După *W.A.Deer et al.* (1963), *G.Gottardi* și *E.Galli* (1985), *W.M.Meier et al.* (1992) analcimul este cristalizat în sistem cubic. Alte studii indică pentru analcim diverse sisteme de cristalizare, în funcție de tipul genetic al acestuia: tetragonal

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

şi ortorombic (*F.Mazzi şi E.Galli, 1978*), monoclinic şi triclinic (*R.M.Hazen şi L.W.Finger, 1979; D.S.Coombs et al., 1998*). Studiile experimentale realizate prin difracţie cu raze X, difracţie cu neutroni, spectroscopie de RMN sau ESCA, nu au putut stabili însă semnificaţiile variabilităţii structurii analcimului în funcţie de tipul său genetic.

În acest moment, studiile existente nu pot da soluţii precise şi univoce la trei probleme esenţiale în ceea ce priveşte procesul de analcimizare din tufurile vulcanice: (1) criteriile de diferenţiere a tipurilor genetice de analcim; (2) semnificaţiile corelaţilor dintre variabilitatea parametrilor chimico-structurali şi tipul genetic al analcimului; (3) mecanismele posibile pentru procesul de analcimizare şi dinamica acestuia în tufurile vulcanice.

Diagramele de corelaţie dintre elementele majore, utilizate frecvent în studiile petrografice şi mineralogice, nu pot realiza o diferenţiere între tipurile genetice de analcim – *figurile IV.25; 26*. De asemenea, conţinuturile de elemente minore şi urmă, respectiv corelaţiile dintre acestea au un potenţial limitat de discriminare a tipurilor genetice de analcim. *H.R.Karlsson* şi *R.N. Clayton* (1990) au utilizat valorile $\delta^{18}O$ la diferenţierea analcimului de tip I (8,7÷14,3 ‰) de analcimul de tip S (16,6÷24,5 ‰), fără a se putea realiza şi diferenţierea formelor H-analcim (4,3÷26,6 ‰). Alte studii utilizează în acelaşi scop analizele combinate cu izotopi de H, O şi N, rezultatele nefiind însă concludente. Una dintre concluziile importante ale acestor studii se referă la faptul că procesele de deshidratare şi de schimb ionic ale zeoliţilor naturali determină o fracţionare severă a izotopilor oxigenului şi hidrogenului (*H.R.Karlsson, 1993*). O soluţie în rezolvarea acestei probleme o poate constitui combinarea analizelor prin spectrometrie de RMN şi ESCA, însă datele experimentale existente în literatură nu sunt prea numeroase pentru a se putea realiza o interpretare riguroasă cu caracter mai general.

C.Giampaolo şi *G.Lombardi* (1994) sugerează ca posibilitate de discriminare a tipurilor genetice de analcim comportarea termică a acestora (analizele termice diferenţiale şi analizele termogravimetrice). În diagrama log k–(1000/T) (k– viteza specifică a procesului de deshidratare; T–temperatura absolută) formele H-analcim şi X-analcim se plasează pe două drepte cu pante diferite, însă cu aproximativ aceeaşi valoare a interceptului cu ordonata.

Corelaţia dintre aliura curbelor termice (DTA şi TG) şi tipul genetic al analcimului a fost discutată anterior şi de alţi cercetători: *I.A.Belylski et al.* (1972), *L.P.Van Reeuwijk* (1974), *G.Gottardi şi E.Galli (1985)* ş.a., care au subliniat existenţa unor dependenţe intrinseci între comportarea termică a analcimului şi diferiţi parametrii chimico-structurali ai acestuia. Pe de altă parte, metoda utilizată

de *C.Giampaolo* şi *G.Lombardi* pentru calculul parametrilor cinetici ai procesului de deshidratare a analcimului (energie de activare, ordin de reacţie, factor preexponenţial şi constanta de viteză) nu are o precizie atât de ridicată încât, pe baza valorilor obţinute, să se poată realiza o diferenţiere riguroasă. O critică severă a metodelor utilizate pentru interpretarea cinetică a datelor analizelor termice, mai ales în geochimie, a fost realizată de *M.E.Brown* (1997).

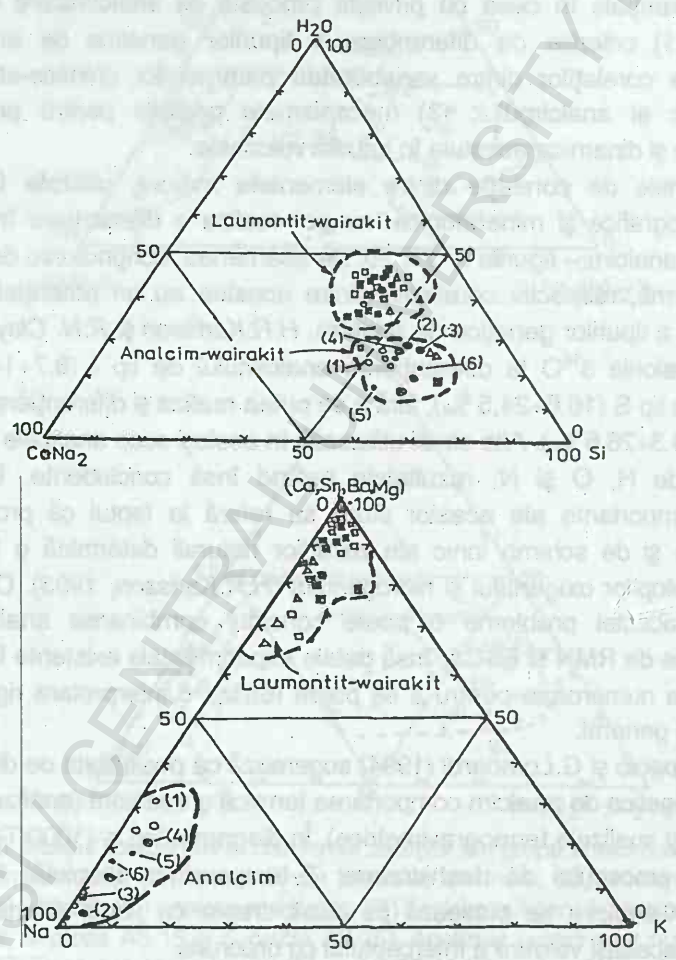


Figura IV.26. Studiul comparativ al chimismul zeoliţilor din grupa analcimului. Notaţii: *figura IV.25.*

Diferenţele de comportament termic ale tipurilor de analcim, cuantificate prin valorile enegiilor de activare ale proceselor de deshidratare (X-analcim: E_a = 5,3 kcal / mol; H-analcim: E_a= 6,9÷7,1 kcal / mol), nu sunt relevante pentru realizarea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

discriminărilor propuse de *C.Giampaolo* şi *G.Lombardi* (1994). Studiile efectuate de noi pe probe de analcim (hidrotermal şi sedimentar) din România indică pentru energia de activare a procesului de deshidratare valori mai mari (7,07÷ 9,42 kcal/mol) decât cele comunicate de *C.Giampaolo* şi *G. Lombardi,* însă concordante cu datele obţinute din analizele spectrale în IR şi rezultatele studiilor prin spectrometrie de RMN şi ESCA existente în literatura de specialitate.

În interpretarea dată de *C.Giampaolo* şi *G.Lombardi*, diferenţa de comportament termic a tipurilor genetice de analcim are la bază practic variaţiile energiilor de legătură ale moleculelor de apă în structura acestui zeolit. În opinia noastră, comportarea termică diferită a tipurilor genetice de analcim poate fi explicată mult mai simplu pe baza efectelor izotopice şi fenomenului de speciaţie intracristalină a moleculelor de apă, interpretare concordantă cu studiile efectuate asupra dezordinii şi dinamicii moleculelor de apă şi a cationilor de schimb în structurile zeolitice realizate de *N.K.Moroz et al.* (1998) prin spectrometrie de $^{7}Li;^{23}Na;^{1}H$-RMN.

Ca rezultat al alterării produselor piroclastice, analcimul este descris în sedimente actuale de mare adâncime (alături de phillipsit, clinoptilolit, erionit) şi în depozitele lacustre saline-alcaline (alături de chabazit, clinoptilolit, mordenit, erionit şi phillipsit). În SUA sunt citate peste 14 zăcăminte de analcim pur, legate direct de prezenţa unui material vulcanic iniţial. Însă, în literatura de specialitate sunt citate şi ocurenţe de analcim a căror geneză nu este legată de prezenţa unui material vulcanic.

În succesiunea de transformări propusă pentru geneza aluminosilicaţilor autigeni de *R.A.Sheppard* şi *A.Gude* (1968; 1973), în cazul tufurilor formate în sisteme hidrogeochimice închise, analcimul apare ca un „intermediar" al transformării zeoliţilor neanalcimici (clinoptilolit, phillipsit etc.) în feldspat potasic. Modelul propus de *R.A.Sheppard* şi *A.Gude* a fost preluat de majoritatea cercetătorilor din România şi aplicat, cu modificări nesemnificative, în cazul tufurilor zeolitice din România. După *L.Matei et al.* (1987), transformarea clinoptilolitului în analcim are loc la temperatură şi presiune ridicată, procesul fiind acompaniat de levigarea K^{+} şi Ca^{2+}. În opinia cercetătorilor amintiţi, „echilibrul" dintre clinoptilolit şi analcim se realizează la T= 75°C şi P = 215 atm., ceea ce ar corespunde unei adâncimi de cca 800 m.

Datele chimico-mineralogice referitoare la tufurile vulcanice şi zeoliţii autigeni din România indică faptul că în parageneza zeolitică în care analcimul este zeolitul dominant, calcitul şi feldspatul potasic nu sunt minerale caracteristice. Diagramele binare prezentate anterior şi diagramele ternare din

figura IV.25; 26 arată un comportament specific al analcimului din tufurile vulcanice:

(1) din parageneze, analcimul şi majoritatea zeoliţilor autigeni descrişi în tufurile vulcanice par să se excludă reciproc, evidenţiind o anumită tendinţă a analcimului de a forma parageneze monozeolitice;

(2) există o trecere gradată de la analcim la laumontit, corespunzătoare unor parageneze în care coexistă analcimul şi wairakitul; interesant este şi faptul că analcimul nu a fost descris în paragenează cu laumontitul la nivelul tufurilor din România;

(3) de obicei, paragenezele zeolitice cu analcim sunt legate de piroclastele andezitice şi, într-o anumită măsură, de feldspaţii plagioclazi.

Coroborarea datelor proprii cu cele existente în literatura de specialitate conduce la următoarele ipoteze în legătură cu natura analcimului din tufurile vulcanice din România:

1. Fie este vorba de un analcim „primar" (după *Giampaolo* şi *Lombardi*, analcim de tip H,X,M sau I) mai mult sau mai puţin alterat (transformare în silice criptocristalină şi / sau feldspat potasic).

2. Fie este vorba de un analcim autigen, format prin analcimizarea vulcanoclastelor şi / sau a unor cristaloclaste (plagioclaz, nefelin etc.).

Cum diferenţierea tipului genetic de analcim este dificil de realizat prin studii experimentale directe, noi am încercat să obţinem o serie de informaţii prin reinterpretarea datelor mineralogico-petrografice existente, atât a celor proprii, cât şi a celor preluate din literatură. Datele obţinute la separarea mineralelor din tufurile vulcanice în câmp magnetic indică existenţa a trei fracţiuni de analcim, diferenţiate între ele după proprietăţile magnetice: (1) diamagnetic, care conţine calciu şi fier în urme; (2) diamagnetic, care conţine fier în urme şi cantităţi de calciu relativ mari (1÷2 %) şi (3) slab paramagnetic, care conţin fier şi calciu în cantităţi de 0,35÷2,20 %. Această observaţie este concordantă atât cu ipotezele formulate anterior, cât şi cu clasificarea dată de *C.Giampaolo* şi *G.Lombardi* (1994). Interesant este faptul că ponderea fracţiunii slab paramagnetice este ceva mai mare în cazurile când analcimul este în paragenează cu clinoptilolitul şi mai ales heulanditul.

Judecând după caracteristicile fizico-chimice şi mineralogice ale analcimului, comparativ cu ceilalţi zeoliţi autigeni din tufurile vulcanice, noi suntem de părere că procesul esenţial în formarea acestuia este de natură metasomatică, iar solubilizarea siliciului şi aluminiului are un rol secundar. Faptul că analcimul este cel mai des legat de paragenezele andezitice din tufurile vulcanice din România (în sens *I.Mârza şi colab.,1991*), unde apare de obicei împreună cu mordenit,

sugerează faptul că în aceste tufuri vulcanice analcimul s-a format probabil prin substituţia metasomatică a piroclastelor andezitice şi a litoclastelor de plagioclazi, piroxeni şi amfiboli. În cazul unei analcimizări slabe a piroclastelor, substituţia se realizează prin calcit şi foarte rar prin glauconit. Absenţa sau prezenţa sporadică a glauconitului şi smectitelor din asociaţiile cu analcim ridică anumite semne de întrebare în legătură cu valabilitatea acestei ipoteze.

În unele cazuri analcimul substituie plagioclazul (fără a afecta însă şi alte minerale din compoziţia tufului) sau poate forma coroane de reacţie în jurul mineralelor şi litoclastelor (substituind calcitul şi jucând rol de liant). Una dintre problemele nesoluţionate încă se referă la condiţiile de analcimizare a plagioclazului în tufurile vulcanice (v. *capitolul VII*, *volumul II*).

Analcimul nu a fost citat decât sporadic în tufurile bentonitizate, fapt care sugerează evoluţii geochimice diferite ale proceselor de analcimizare şi bentonitizare. La analcimizarea piroclastelor andezitice are loc extragerea siliciului, aluminiului şi sodiului din fazele lichide (apele marine), iar fierul este levigat; în unele cazuri (*N.Pop şi colab.,1991; I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*) este posibil şi un aport de mangan. La bentonitizarea piroclastitelor andezitice se eliberează cantităţi relativ mari de silice, fier, calciu, sodiu şi potasiu. Silicea eliberată prin analcimizare şi bentonitizare, împreună cu fierul, formează cel mai probabil glauconite, excesul de silice depunându-se, de obicei, ca opal sau calcedonie.

Halmiroliza cenuşii vulcanice, ca etapă de iniţiere a zeolitizării, este un proces intens şi constă în substituirea sticlei vulcanice cu hidromice, montmorillonit, zeoliţi şi / sau oxihidroxizi de fier. Intensitatea acestui proces depinde de numeroşi factori, dar în primul rând de compoziţia chimică a sticlelor vulcanice şi viteza de acumulare a materialului piroclastic în bazinul de sedimentare. În general, cu cât aportul de material piroclastic, terigen şi / sau de precipitaţie chimică este mai lent, cu atât alterarea sticlei vulcanice este mai intensă, cu formarea de argile bentonitice, zeoliţi şi analcim.

După unele opinii (*E.Senderov, 1984; 1988; 1993*), procesul de analcimizare a piroclastelor este legat de acţiunea exhalaţiilor vulcanice (fumaroliene sau sulfatariene). În această ipoteză, analcimizarea apare ca un proces analog albitizării rocilor bazice în condiţii marine, sub acţiunea concertată a emanaţiilor de gaze eliminate din craterele vulcanice, curgerilor de lave şi apelor marine. Ipoteza formulată de *E.Senderov*, deşi nu poate fi exclusă, este slab susţinută de caracteristicile mineralogico-petrografice şi condiţiile geologice de formare ale tufurilor vulcanice din România. Coexistenţa analcimului cu calcitul în anumite tufuri vulcanice (Depresiunea Baia Mare, Depresiunea Maramureş, Depresiunea

Transilvaniei – tuful de Sărmăşel etc.) poate indica prezenţa unor soluţii cu un conţinut ridicat de CO_2, însă, la fel de bine, poate indica şi suprapunerea spaţio-temporală a două procese relativ distincte: analcimizare şi calcitizare. După depunerea silicei levigată în primele etape ale procesului de halmiroliză, excesul de CO_2 din soluţii apoase favorizează depunerea calcitului, care, în opinia noastră, ar putea constitui promotorul secvenţelor de analcimizare (v. *capitolul IV, volumul II*).

După datele petrografice, mineralogice şi chimice care există pentru tufurile vulcanice din România, nu se pot stabili deocamdată corelaţii spaţio-temporale certe între paragenezele andezitice şi distribuţia analcimului, fapt care diminuează posibilităţile de apreciere riguroasă a succesiunii etapelor procesului de analcimizare şi realizarea unei discriminări acceptabile între tipurile de analcim coprezente în acelaşi tuf vulcanic. Cert este faptul că analcimizarea tufurilor vulcanice decurge după un mecanism diferit de procesele de analcimizare în condiţii hidrotermale, iar analcimul din tufurile vulcanice din România poate fi încadrat în două tipuri genetice: *analcim hidrotermal* şi *analcim autigen*. În opinia noastră, analcimizarea tufurilor vulcanice din România s-a realizat în două etape succesive:

(1) prima etapă este asociată halmirolizei piroclastelor riodacitice şi / sau andezitice (în mediu alcalin-oxidant);

(2) a doua etapă este asociată analcimizării cristaloclastelor (în special feldspaţii plagioclazi) într-un mediu cu pH acid şi potenţial redox fluctuant.

Este însă extrem de dificil de stabilit aportul fiecărei etape la conţinutul total de analcim dintr-un tuf vulcanic, deoarece procesul de analcimizare este puternic concurat de alte procese de alterare a tufurilor vulcanice.

În volumul al II-lea al lucrării, vom discuta pe larg rezultatele modelărilor teoretice şi experimentale realizate de noi pentru câteva sisteme sticlă vulcanică / soluţie care susţin din punct de vedere fizico-chimic aceste opinii.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CARACTERIZAREA GENERALĂ A PROBELOR DE TUF VULCANIC STUDIATE

A. Perimetrul Colina „Iris" Cluj Napoca

Proba A.3-10:

• Nivel principal de tuf, secvenţa 1– în baza aflorimentului, sub nivelul hidrostatic (*figura A.1-1*). Tuf vitroclastic mediu-granular, alb-gălbui până la cenuşiu, matrice vitroasă fină, puternic zeolitizată; dacitic, zeolitizat: *clinoptilolit* + analcim ± heulandit.

• Tuf de Sărmăşel (*N.Meszaroş et al., 1991*).

• Compoziţia mineralogică – *tabelul IV.21.*

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

• Greutatea specifică a fracţiunilor clinoptilolitice A.3-10/22; A.3-10/23; A.3-10/33 – *tabelul IV.23.*

• Conţinutul de zeoliţi; capacitatea de schimb ionic – *tabelul III.19.*

• Fracţiunea zeolitică A.3-10/22 (*tabelul III.9*): compoziţia chimică: *tabelul IV.17*; analiza RX: *tabelul IV.18;* spectrul de IR: *figura IV.17.*

Proba A.3-14:

• Nivel principal de tuf, secvenţa 2 - aproximativ la limita nivelului hidrostatic (*figura A.1-1*); tuf dacitic, vitroclastic fin, parţial cimentat, cu aspect de porţelan. Matrice vitroasă fină, zeolitizată şi argilizată. Zeolitizat: *clinoptilolit* + analcim ± heulandit.

• Tuf de Sărmăşel (*N.Meszaroş et al., 1991*).

• Compoziţia mineralogică – *tabelul IV.21.*

• Greutatea specifică a fracţiunilor clinoptilolitice A.3-14/8; A.3-14/17; A.3-14/31– *tabelul IV.22.*

• Greutatea specifică a fracţiunilor feldspatice: A.3-14/2; A.3-14/10 şi A.3-14/14 – *tabelul IV.23.*

• Fracţiunea zeolitică A.3-14/17: compoziţia chimică: *tabelul IV.17;* analiza RX: *tabelul IV.18;* spectrul de IR: *figura IV.17.*

Proba A.3-17:

• Nivel principal de tuf, secvenţa 3 - deasupra nivelului hidrostatic (*figura A.1-1).* Tuf riodacitic, vitroclastic fin, cimentat, cu aspect de porţelan, alb – gri; matrice vitroasă foarte fină, zeolitizată şi argilizată; zeolitizat: *clinoptilolit* + analcim ± heulandit.

• Compoziţia mineralogică – *tabelul IV.21.*

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

• Greutatea specifică a fracţiunilor cu analcim: A.3-17/5; A.3-17/12 şi A.3-17/19 – *tabelul IV.23.*

• Conţinutul de zeoliţi; capacitatea de schimb ionic – *tabelul III.19.*

• Fracţiunea zeolitică A.3-17/18: analiza RX: *tabelul IV.18*; compoziţia chimică: *tabelul IV.17;* spectrul de IR: *figura IV.17.*

Proba A.3-21:

• Tufit, nivelul 2 (*figura A.1-1*). Tufit cristaloclastic, matrice carbonato-zeolitică (analcim + clinoptilolit ± heulandit) cu ghips fibros.

Proba A.3-28:

• Nivel de tuf, situat la partea superioară a aflorimentului (*figura A.1-1*). Tuf vitroclastic fin, alb-gălbui până la alb-gri, cu aspect de porţelan. Matrice vitroclastică fină. Tuf de Dej sau un orizont local de tuf (?!).

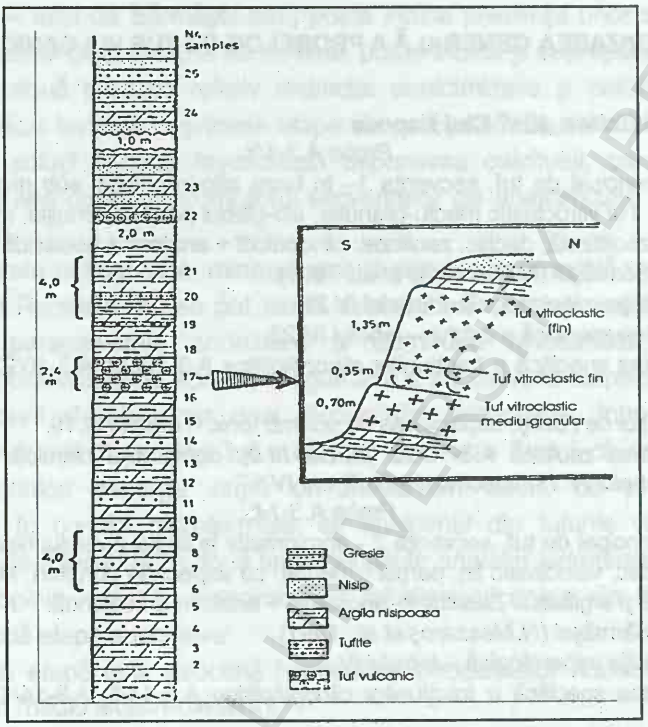


Figura A.1-1. Coloana litostratigrafică a depozitelor din perimetrul Colina Iris, Cluj Napoca (după *N.Meszaroş et al., 1991*).

B. PERIMETRUL COJOCNA (Jud. Cluj Napoca):

Proba B.2-8:

- Valea Cojocna; orizontul 1 – aproximativ la mijlocul acestuia (*tabelul IV.9; figura IV.7*). Tuf de Borşa-Apahida; monosecvenţial, bifazic; dacitic; vitroclastic; granulaţie fină-medie; zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± mordenit (*L.Ghergari şi colab.,1991*).
- Compoziţia mineralogică – *tabelul IV.21.*
- Greutatea specifică a probei de tuf – *tabelul IV.22.*
- Conţinutul de zeoliţi; capacitatea de schimb ionic – *tabelul III.19.*
- Fracţiunea zeolitică B.2-8/20: analiza RX: *tabelul IV.19*; analiza chimică: *tabelul IV.17*; spectrul de IR: *figura IV.18*; analiza termică: *figura IV.19.*
- Spectrele de difracţie cu raze X pentru proba B.2-8 brută şi fracţiunea zeolitică B.2-8/17 – *figurile III.18; 19.*

Proba B.8-26:

- Dealul Seneş; orizontul 4 – aproximativ la mijlocul acestuia (*tabelul IV.9; figura IV.7*). Tuf dacitic, vitroclastic; granulaţie medie; grosimea, monofazic, zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit.
- Tuf de Hădăreni (*L.Ghergari et al., 1991*).
- Compoziţia mineralogică – *tabelul IV.21.*

• Greutatea specifică a probei de tuf – *tabelul IV.22.*

• Greutatea specifică a fracţiunilor clinoptilolitice B.8-26/3; B.8-26/13; B.8-26/17; B.8-26/22 – *tabelul IV.23.*

• Conţinutul de zeoliţi şi capacitatea de schimb ionic – *tabelul III.19.*

• Fracţiunea zeolitică B.8-26/11: analiza RX: *tabelul IV.19*; analiza chimică: *tabelul IV.17*; spectrul de IR: *figura IV.18*; analiza termică: *figura IV.19.*

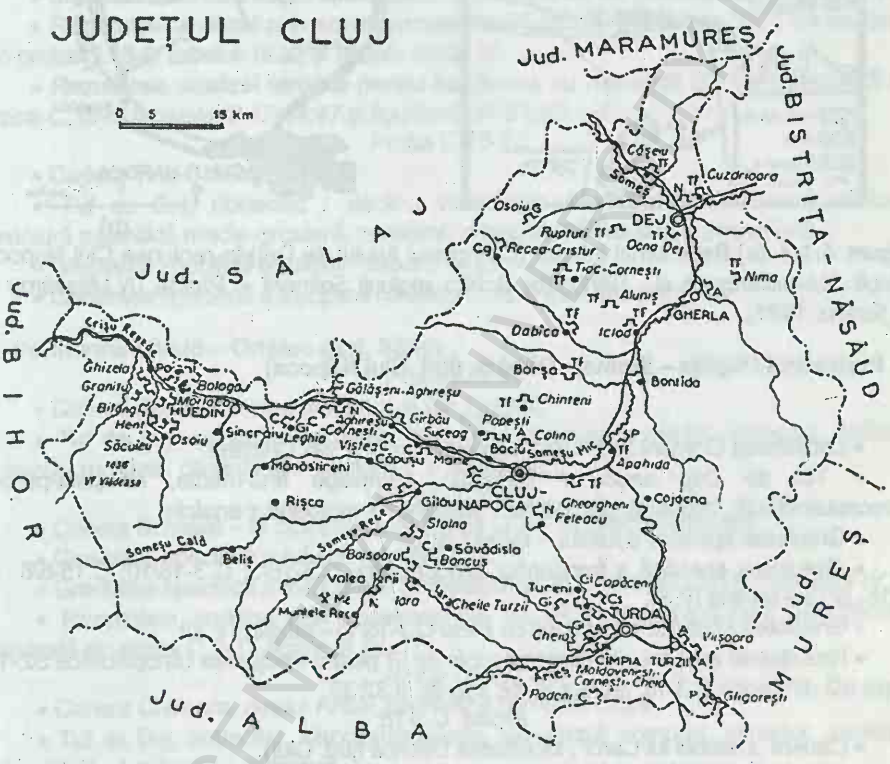


Figura A.1-2. Schiţă sintetică a judeţului Cluj şi amplasarea principalelor cariere (după *G. Pârvu et al., 1977*).

Proba B.11-5:

• Dealul Lepşa; orizontul 6 – aproximativ la mijlocul acestuia (*tabelul IV.9; figura IV.7*). Tuf de Ghiriş; cuarţ-andezitic; vitroclastic, granulaţie fină; monofazic; grosimea: cca 3,5 m; zeolitizat: *clinoptilolit* (*L.Ghergari et al., 1991*).

• Compoziţia mineralogică – *tabelul IV.21.*

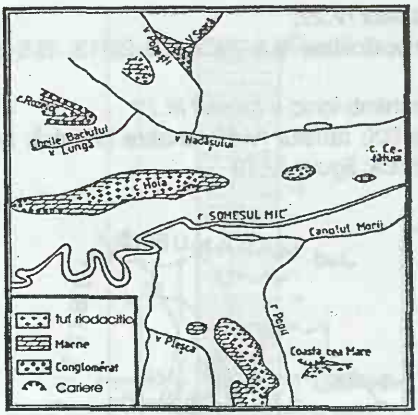
• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

• Greutatea specifică a fracţiunilor clinoptilolitice B.11-35/8; B.11-35/14 – *tabelul IV.23*).

• Conţinutul de zeoliţi şi capacitatea de schimb ionic – *tabelul III.19.*

• Fracţiunea zeolitică B.11-35/7: analiza RX: *tabelul IV.19*; analiza chimică: *tabelul IV.17*; spectrul de IR: *figura IV.18*; analiza termică: *figura IV.19.*

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



(a)

(b)

Figura A.1-3. (a) Badenianul inferior (Complexul tufului de Dej) în regiunea Cluj Napoca (după *N.Mészároş et al., 1991*); (b) Schiţa regiunii Şoimeni – Pîglişa (*N.Mészároş şi N.Şuraru, 1991*).

C. Perimetrul Pâglişa – Stoina – Dăbâca (jud. Cluj Napoca)

Proba C.3-16:

- Localitatea Chinteni (jud. Cluj), versantul drept al văii Chinteni.
- Tuf de Dej, dacitic / riodacitic, granulaţie fină-medie, compact-poros, vitrocristaloclastic, zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit + mordenit ± analcim
- Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*
- Greutatea specifică a fracţiunilor clinoptilolitice C.3-16/5; C.3-18/10; C.15-6/8 şi C.15- 6/13 – *tabelul IV.23.*
- Greutatea specifică a fracţiunii cu silice C.3-16/11– *tabelul IV.23.*
- Rezultatele analizei prin spectroscopie de IR pentru fracţiunea clinoptilolitică SZ-11 separată din proba C.3-16: *tabelul III.32; figurile III.32;33.*

Proba C.3-18:

- Cariera „Dâmbul lui Carol", localitatea Dăbâca (jud. Cluj).
- Tuf de Dej, galben-cenuşiu, vitroclastic, riodacitic, granulaţie medie, textură slab poroasă; zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± mordenit ± analcim.
- Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*
- Greutatea specifică a fracţiunii cu silice C.3-18/7 separată din proba C.3-18 – *tabelul IV.23.*

Proba C.3-22:

- Cariera „Groapa" (jud. Cluj), localitatea Dăbâca, versantul stâng al văii Groapa.
- Tuf de Dej, galben-verzui, vitroclastic-vitrocristaloclastic, riodacitic / dacitic, granulaţie fină-medie, slab poros; zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± mordenit ± analcim.
- Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*
- Conţinutul de zeoliţi; capacitatea de schimb ionic – *tabelul III.19.*
- Greutatea specifică a fracţiunilor feldspatice C.3-22/2 şi C.3-22/4 separate din proba C.3-22 – *tabelul IV.23.*
- Greutatea specifică a fracţiunii cu silice C.3-22/5 separată din proba C.3-22 – *tabelul IV.23.*

Proba C.15-6:

• Cariera Cuzdrioara (jud. Cluj), cca 3 Km vest de localitatea Cuzdrioara, în versantul estic al dealului Izvorul.

• Tuf de Dej, riodacitic, vitroclastic, verzui, granulaţie fină-grosieră, zeolitizat: zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± analcim.

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

• Greutatea specifică a fracţiunii cu silice C.15-6/3 separată din proba C.15-6 – *tabelul IV.23.*

• Rezultatele analizei prin spectroscopie de IR pentru fracţiunea SZ-11/A separată din proba C.15-6: *tabelul III.32* şi *figurile III.32*; 33.

• Rezultatele analizei termice pentru fracţiunea cu heulandit SZ-11/A separată din proba C.15-6: *tabelele III.42;44;47* şi *figurile III.57;61;62.*

Proba C.15-21:

• Cariera Tioc-Corneşti.

• Tuf de Dej, riodacitic / dacitic, vitroclastic-vitrocristaloclastic, verzui-albicios, structură psamitică medie-grosieră, zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± mordenit.

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

• Greutatea specifică a fracţiunii cu silice C.15-21/2 – *tabelul IV.23.*

D. Perimetrul Mirşid – Ortelec (jud. Sălaj)

Proba D.2-7:

• Cariera Benesat, versantul drept al văii Horvat.

• Tuf de Dej, dacitic, vitroclastic, alb-verzui, granulaţie medie, compact, spărtură dreaptă, zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± mordenit.

Proba D. 2-11:

• Cariera Benesat – la cca 250 m de proba D.2-7 în direcţia nord-est.

• Greutatea specifică a tufului: *tabelul IV.22.*

• Greutatea specifică a fracţiunilor clinoptilolitice: D.2-11/6 şi D.2-11/14-*tabelul IV.23.*

• Rezultatele analizei prin spectroscopie de IR pentru fracţiunea clinoptilolitică separată din proba D.2-11 *figura III.34.*

Proba D. 6-5:

• Cariera Chilioara, dealul Aritiei, perimetrul comunei Coşei.

• Tuf de Dej, riodacitic, vitrocristaloclastic, alb-verzui, compact, semidur, zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± mordenit

Proba D. 6-14:

• Cariera Chilioara – cca 500 m de proba D.6-14 în direcţia sud-vest.

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

• Conţinutul de zeoliţi şi capacitatea de schimb ionic: *tabelul III.19.*

Proba D. 7- 9:

• Borla, perimetrul comunei Bocşa.

• Tuf de Dej, cristalovitroclastic, riodacitic / dacitic, vitrocristaloclastic, alb-cenuşiu, fin granular, compact, zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± analcim ± mordenit.

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

G. Perimetrul Cepari – Liviu Rebreanu (jud. Bistriţa Năsăud)

Proba G.4-4:

• Cepari, nivelul superior.

• Tuf andezitic, cristalovitroclastic, granulaţie fină-medie, stratificaţie vagă, gri-cenuşiu, slab consolidat, nezeolitizat

Proba G.4-7:

• Cepari, nivelul mediu.

• Tuf andezitic, vitrocristaloclastic, granulaţie medie, slab consolidat, gri-cenuşiu, nezeolitizat.

Proba G.6-3:

• Localitatea Dumbrava.

• Tuf riodacitic, vitrocristaloclastic, granulaţie medie, consolidat, galben-maroniu, nezeolitizat.

• Greutatea specifică a tufului – tabelul IV.22.

E. Benesat - Valea Chioarului (jud. Maramureş)

Proba E. 1- 3:

• Perimetrul Benesat (Dealul Mare-Coasta).

• Tuf friabil, slab consolidat, albastru-verzui, riodacitic, cristalovitrolcastic, zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± natrolit ±analcim

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.24.*

• Tuf de „Benesat-Valea Chioarului" (*I.Mârza şi V.Ghiurcă, 1991*)

Proba E. 5- 5:

• Valea Chioarului (poiana lui Farcaş).

• Tuf compact, aspect masiv, cenuşiu-deschis, stratificaţie vagă, structură psamitică fină, riodacitic, vitrocristaloclastic, slab zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± natrolit.

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

• Greutatea specifică a fracţiunilor cu sticlă vulcanică: E.5-5/16; E.5-5/19 şi E.5-5/24 – *tabelul IV.23.*

• Conţinutul de zeoliţi; capacitatea de schimb ionic pentru proba E.5-5: *tabelul III.19.*

• Tuf de „Benesat-Valea Chioarului" (*I.Mârza şi V.Ghiurcă, 1991*)

Proba E.21-2:

• Tuf vitroclastic, riolitic, nezeolitizat (ignimbrit) cu aspect de riolit felsitic, perimetrul Baia Mare – Oraşul Nou.

Proba E.24-8:

• Tuf vitroclastic, rolitic, nezeolitizat (ignimbrit) cu structură de obsidian, perimetrul Baia Mare – Oraşul Nou; probă prelevată la cca 1,5 Km de proba E.21-2

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

• Din probele E.21-2 şi E.24-8 au fost separate probe de sticlă vulcanică riolitică nealterată, care a fost utilizată la modelarea experimentală a procesului de zeolitizare.

• Greutatea specifică a fracţiunilor cu sticlă vulcanică separate: E.21-2; E.24-8: *tabelul IV.23.*

F. Perimetrul Bîrsana - Ocna Şugatag (jud. Maramureş)

Proba F.4-4 :

• Valea Morii la cca 1 Km amonte de confluenţa cu valea Mijlocie (perimetrul comunei Bârsana).

• Tuf vitrocristaloclastic, riodacitic, gălbui cu nuanţe de verde deschis, compact, granulaţie fină, zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± mordenit ± natrolit.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Proba F.4-7:

• Valea Morii la cca 2,5 Km amonte de confluenţa cu valea Mijlocie (perimetrul comunei Bârsana).

• Tuf vitroclastic, riodacitic, alb-verzui, compact, granulaţie fină-medie, zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± analcim.

Proba F.10-3:

• Valea Izei la cca 1 Km de confluenţa cu valea Sas (localitatea Dragomireşti).

•Tuf riodacitic, vitroclastic, compact, galben-maroniu, granulaţie medie, zeolitizat: *clinoptilolit* + heulandit ± mordenit ± natrolit.

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

• Conţinutul de zeoliţi; capacitatea de schimb ionic: *tabelul III.19.*

N. Perimetrul Nereju (jud. Vrancea)

Proba N.5-8:

• Valea Zăbalei, versantul drept, perimetrul localităţii Nereju.

• Tuf dacitic, cristalovitroclastic, granulaţie fină, galben-maroniu, zeolitizat: *analcim* + clinoptilolit + heulandit ± mordenit

Proba N.11-3:

• Valea Zăbalei, versantul drept, la cca 2 Km aval de prima probă.

• Tuf dacitic, vitrocristaloclastic, consolidat, granulaţie fină, zeolitizat: *analcim* + clinoptilolit + heulandit ± mordenit

Proba N.17-10:

• Valea Zăbalei, versantul drept, perimetrul localităţii Năruja.

• Tuf riodacitic, vitrocristaloclastic, granulaţie medie, slab consolidat, gri-albăstrui, zeolitizat: *analcim* + clinoptilolit + heulandit ± mordenit

Proba N.22-7:

• Valea Milcovului, perimetrul localităţii Andreiaşu.

• Tuf dacitic, cristalovitroclastic, slab consolidat, granulaţie medie, gri-maroniu, zeolitizat: *analcim* + clinoptilolit + heulandit.

Proba N.29-12:

• Valea Milcovului, la cca 2,5÷3 Km aval de prima probă.

• Tuf dacitic, cristalovitroclastic, slab consolidat, grosier, gri-cenuşiu, zeolitizat: *analcim* + clinoptilolit + heulandit.

• Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*

• Greutatea specifică a fracţiunilor clinoptilolitice: N.5-8/8; N.5-8/12; N.22-7/10; N.22-7/19 – *tabelul IV.23.*

• Greutatea specifică a fracţiunii cu analcim: N.11-3/5; N.11-3/14; N.29-12/3; N.29-12/8 – *tabelul IV.23.*

• Conţinutul de zeoliţi; capacitatea de schimb ionic pentru probele N.17-10 şi N.22-7: *tabelul III.19.*

• Compoziţia mineralogică a probelor: N.5-8;N.11-3;N.17-10: *tabelul IV.21.*

• Spectrul de IR pentru fracţiunea cu analcim SZ-41: *figura III.25* şi *tabelul III.25.*

• Fracţiunile zeolitice N.5-8/17; N.11-3/21 şi N.17-10/7: analiza RX, *tabelul IV.20*; analiza chimică: *tabelul IV.17*; spectrele de IR; *figura IV.20.*

P. Perimetrul Perşani – Racoş (jud. Braşov)

Proba P.9-5:

- Perimetrul Hoghiz.
- Tuf dacitic, vitrocristaloclastic, fin granular, compact, galben-verzui, zeolitizat: *clinoptilolit*+heulandit + natrolit ± analcim

Proba P.17-5:

- Perimetrul Şercaia.
- Tuf dacitic, vitroclastic, compact, stratificaţie slabă, culoare verde, zeolitizat: *clinoptilolit* + natrolit ± analcim

Proba P.37-2:

- Valea Târgului, perimetrul Perşani.
- Tuf dacitic, vitroclastic, compact, culoare verde, stratificaţie slabă, fin granular, zeolitizat: *clinoptilolit*+ heulandit ± analcim
- Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*
- Greutatea specifică a fracţiunii clinoptilolitice P.17-5/13; P.37-2/16 – *tabelul IV.23.*

S. Perimetrul Slănic – Piatra Verde (jud. Prahova)

Proba S.2-6:

- Dealul Piatra Verde, la cca 2,5 Km nord de localitatea Slănic.
- Tuf dacitic, cristalovitroclastic, fin granular, compact, culoare verde, zeolitizat: clinoptilolit.

Proba S.3-6:

- Dealul Piatra Verde – la cca 1 Km vest de proba S.2-6.

Proba S.19-4:

- La cca 1,5 Km nord de localitatea Vărbilău.
- Tuf vitroclastic, riodacitic, galben-verzui, granulaţie medie, compact, zeolitizat: clinoptilolit ± heulandit
- Greutatea specifică a tufului – *tabelul IV.22.*
- Greutatea specifică a fracţiunii clinoptilolitice separate: S.2-6/8; S.2-6/11; S.2-6/17; S.3-6/4; S.3-6/10; S.19-4/9 – *tabelul IV.23.*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 2

Tabelul A.2-1. Codificarea tipurilor structurale zeolitice şi de tip zeolitic (*E.Popovici, 1996*).

Material zeolitic	Cod structură zeolitică	SBU	Densitatea reţelei, T/1000 Å
Analcit	ANA	4, 6 sau 6-2	18,6
Bikitait	BIK	5 – 1	20,0
Boggsit	BOG	4 sau 6	15,6
Brewsterit	BRE	4	17,5
Cancrinit	CAN	6	16,7
Chabazit	CHA	6 – 6	14,6
Chiavennit	CHI	5 – 2	20,9
Cloverit	CLO	4 – 4	11,1
Dachiardit	DAC	5 – 1	17,1
Edingtonit	EDI	4 = 1	16,6
Epistilbit	EPI	5 – 1	18,0
Erionit	ERI	6	15,6
Faujasit	6 – 6, 6 - 2	12,7	12,7
Ferrierit	FER	5 – 1	17,7
Gismondit	GIS	4 sau 8	15,4
Gmelinit	GME	6 – 6	14,6
Goosecreekit	GOO	6 – 2	17,6
Heulandit	HEU	4 – 4 = 1	17,0
Laumontit	LAU	6 sau 6 - 2	17,7
Levinit	LEV	6	15,2
Liottit	LIO	6	15,7
Mazzit	MAZ	5 – 1 sau 4	16,1
Melanophlogopit	MEP	5 şi 3 x (5 – 1)	18,9
Montesommait	MON	4	18,1
Mordenit	MOR	5 – 1	17,2
Natrolit	NAT	4 = 1	17,8
Offretit	OFF	6	15,5
Partheit	PAR	4	18,2
Paulingit	PAU	4	15,5
Phillipsit	PHI	4 sau 6	15,8
Roggianit	ROG	4	15,6
Sodalit	SOD	6, 4 sau 6 - 2	17,2
Stilbit	STI	4 – 4 = 1	16,9
Thomsonit	THO	4 = 1	17,7
Wemkit	WEN	*2 x 6 şi 8*	17,0
Yugawaralit	YUG	4 sau 8	18,3

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.2-2. Compoziţia chimică a rocilor metamorfozate în zona de descărcare a apelor hidrotermale de adâncime în zăcământul Paujetka (*S.I.Naboco, 1963*).

% oxizi	I	II	III	IV	V
SiO_2	38,00	39,62	60,89	58,96	51,30
TiO_2	1,32	0,86	0,67	0,84	0,93
Al_2O_3	32,30	37,11	15,44	16,46	15,38
Fe_2O_3	13,13	5,43	2,33	2,75	5,00
FeO	0,55	0,55	2,52	2,51	4,60
MnO	0,78	-	0,09	0,14	-
MgO	0,15	1,30	1,83	2,45	2,50
CaO	0,94	0,98	4,33	5,12	6,12
Na_2O	0,17	0,22	2,06	2,50	1,10
K_2O	0,12	0,08	4,55	1,99	1,11
H_2O^-	12,13	10,34	0,61	0,81	6,33
H_2O^+	0,24	3,10	3,93	5,18	1,00
S	0,15	-	0,30	0,15	2,54
CO_2	-	-	0,77	0,10	2,97
Suma	99,98	99,59	100,11	99,96	99,88

(I) caolinit cu limonit; suprafaţa pământului; **(II)** caolinit cu sulfuri de fier; la adâncimea de 1 m de la suprafaţa pământului; **(III)** adâncimea 45÷57 m; tuf dacitic cu neoformaţii de ortoclaz şi laumontit; **(IV)** adâncimea 225÷234 m; tuf dacitic cu neoformaţii de laumontit; **(V)** tuf propilitizat; neoformaţii de clorit şi pirită; adâncimea 317÷325 m.

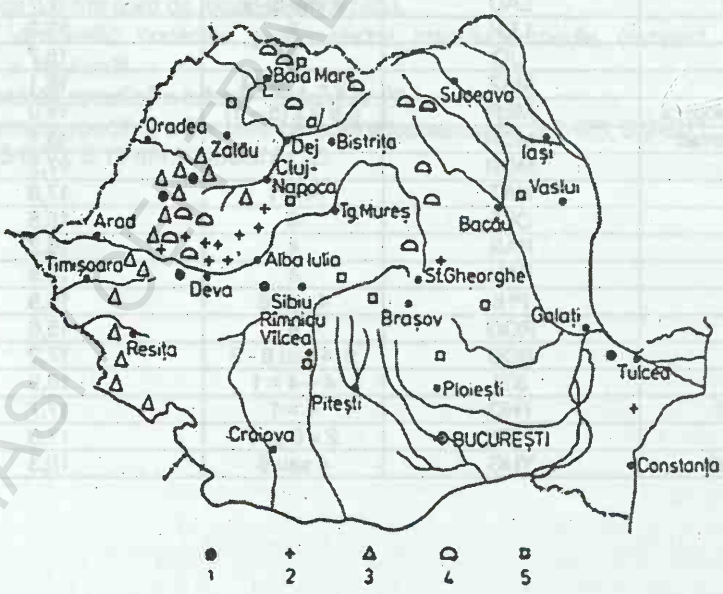


Figura A.2-1. Distribuţia zeoliţilor naturali în România (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*)

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

*Tabelul A.2-3.*Compoziţiile chimice ale rocilor metamorfozate şi proaspete în zăcământul de la Wairakei, Noua Zeelandă (*S.I.Naboko, 1963*).

% oxizi	I	II	III	IV
SiO_2	73,86	72,05	69,20	73,47
TiO_2	0,37	0,34	0,51	0,29
Al_2O_3	13,53	15,46	14,40	14,56
Fe_2O_3	1,35	0,48	0,58	1,75
FeO	1,53	1,47	2,19	0,66
MnO	0,16	0,06	0,10	0,09
MgO	1,28	0,84	0,58	0,24
CaO	2,22	2,93	1,00	1,36
Na_2O	1,61	1,87	0,93	4,31
K_2O	3,13	2,74	10,16	2,99
BaO	0,04	0,10	0,07	0,11
ZrO	-	0,01	0,08	0,01
P_2O_5	0,09	0,15	-	0,09
FeS_2	0,78	1,32	0,15	0,02
Cl	-	0,05	0,01	urme
$H_2O > 105$	4,05	6,30	0,97	1,18
$H_2O < 105$	2,76	4,48	0,14	0,44
Suma	99,95	99,87	99,96	99,95

(**I**) zona cu argilite; interval 2÷80 m; (**II**) zona cu zeoliţi; interval 3÷140 m; (**III**) zona cu feldspaţi (adular); interval 4÷230 m; (**IV**) roca proaspătă (ignimbrit).

Tabelul A.2-4. Proprietăţile rocilor tufogene alterate în timpul epigenezei regionale (*V. Ladygin et al., 2000*).

Adâncime, m	Tip de ciment	ρ, $g.cm^{-3}$	p, %	V_l, $km.sec^{-1}$	R_s, MPa
650÷700	-	1,34	47	1,85	18
700÷800	Peliculă	1,61	44	1,50	26
800÷1250	peliculă-interstiţială	2,02	29	1,65	35
1250÷1500	bazal-interstiţial	2,27	21	2,15	45

Notaţii: ρ, $g.cm^{-3}$ – densitatea rocii; p, % – porozitatea rocii; V_l, $km.sec^{-1}$ – viteza longitudinală de încreţire; R_s, MPa – tenacitatea.

Tabelul A.2-5. Proprietăţile petrofizice ale tufurilor alterate în timpul zeolitizării (*V.Ladygin et al., 2000*).

Grad de alterare, %	50 ÷ 80 %			80 ÷ 100 %		
Tip de tuf	pulbere	psamitic	psefitic	pulbere	psamitic	psefitic
p, %	44	31	26	37	39	39
V_l, $km.sec^{-1}$	1,95	2,30	3,80	0,80	0,85	0,85
R_s, MPa	17	22	57	4	3	3
Cantitatea de probă	8	10	4	20	92	20

Notaţii: p, % - porozitatea rocii; V_l, $km.sec^{-1}$ – viteza longitudinală de încreţire; R_s, MPa – tenacitatea.

ANEXA 3

Tabelul A.3-1. Caracteristicile analitice ale lichidelor grele utilizate la separarea mineralelor din tufurile vulcanice.

Lichid greu	V [cm^3] lichid greu	Diuţia (1 / V)	Greutatea specifică [g/cm^3]
Soluţie Thoulét	100	$1,00 \cdot 10^{-2}$	3,1594
$K_2[HgI_4]$	80	$1,25 \cdot 10^{-2}$	2,8411
Solvent: apă	75	$1,33 \cdot 10^{-2}$	2,7201
T = 21,5°C	50	$2,00 \cdot 10^{-2}$	2,1185
	35	$2,85 \cdot 10^{-2}$	1,8021
	25	$4,00 \cdot 10^{-2}$	1,5936
Soluţie Clerici	100	$1,00 \cdot 10^{-2}$	4,2703
$CH_2(COOTl)_2$ +	80	$1,25 \cdot 10^{-2}$	4,1683
H-COOTl	75	$1,33 \cdot 10^{-2}$	4,1091
Solvent: apă	50	$2,00 \cdot 10^{-2}$	3,8813
T = 23°C	35	$2,85 \cdot 10^{-2}$	3,6229
	25	$4,00 \cdot 10^{-2}$	3,3450
Bromoform	100	$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,9311
$CHBr_3$	80	$1,25 \cdot 10^{-2}$	2,7665
Solvent: etanol	75	$1,33 \cdot 10^{-2}$	2,4854
T = 21,5°C	50	$2,00 \cdot 10^{-2}$	1,9008
	35	$2,85 \cdot 10^{-2}$	1,6268
	25	$4,00 \cdot 10^{-2}$	1,3428
Soluţie Brauns	100	$1,00 \cdot 10^{-2}$	3,3417
CH_2I_2	80	$1,25 \cdot 10^{-2}$	3,0665
Solvent: benzen	75	$1,33 \cdot 10^{-2}$	2,9505
T = 24,5°C	50	$2,00 \cdot 10^{-2}$	2,5478
	35	$2,85 \cdot 10^{-2}$	2,1873
	25	$4,00 \cdot 10^{-2}$	1,8037

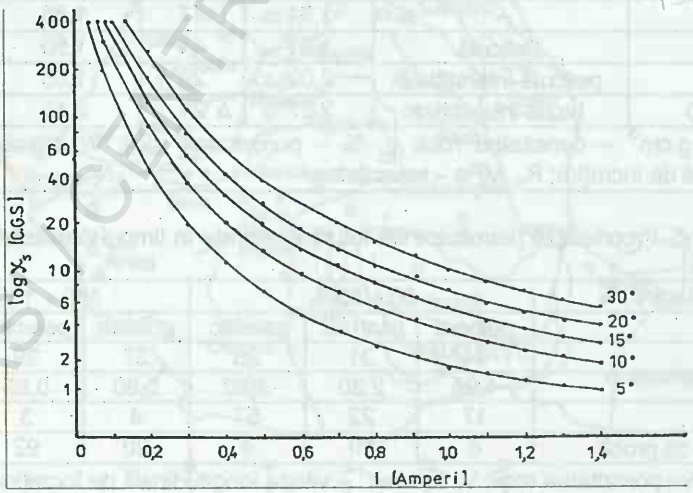


Figura A.3-1. Curbele de calibrare pentru separatorul izodinamic Frantz.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.3-2. Rezultatele experimentale obţinute la separarea mineralelor dintr-un tuf vulcanic zeolitizat prin metoda magnetică – proba A.3-10 / fracţiunea magnetică ($\varnothing_1$ = 0,160÷0,100 mm).

Condiţii experimentale				[%,grav.]$_s$	Δ [%,grav]	$\chi \cdot 10^6$ [C.G.]		
θ°	i, Amperi	W_c	T, °C			Grafic	Analitic	Media
STICLĂ VULCANICĂ								
	0,15	6,79		u	-	-	-	-
	0,20	6,33		83,50	37,08	21,00	21,8096	21,4048
2,50	0,25	7,19	26,50	8,00	35,04	13,50	13,9582	13,7291
	0,30	7,44		3,75	-	9,45	9,6931	9,5715
	0,35	7,04		2,90	-	6,85	7,1214	6,9857
	0,40	6,91		1,85	-	5,30	5,4524	5,3762
	0,25	6,83		3,30	29,19	26,75	27,8890	27,3199
5,00	0,30	7,25		89,00	37,05	18,80	19,3679	19,0839
	0,35	7,27	28,00	6,10	-	13,90	14,2293	14,0646
	0,40	6,90		1,20	-	10,75	10,8994	10,822
	0,50	6,95		u	-	-	-	-
	0,35	7,88		22,15	-	27,25	28,3504	27,9252
	0,40	7,09		40,70	35,59	21,00	21,7060	21,3530
10	0,50	7,13	32,00	20,80	-	13,50	13,8918	13,6959
	0,60	6,90		7,75	-	9,25	9,6468	7,4484
	0,70	6,35		5,50	-	6,90	7,0876	6,9938
	0,80	6,40		3,10	-	5,20	5,4265	5,3132
	0,90	5,21		u	-	-	-	-
	0,35	7,88		u	-	-	-	-
15	0,40	8,11	34,00	4,40	27,26	32,00	32,3523	32,1761
	0,50	7,69		57,35	-	20,00	20,7055	20,3527
	0,60	7,80		26,00	35,84	14,25	14,3784	14,3142
	0,70	6,20		7,70	-	10,50	10,5639	10,5319
	0,80	6,23		3,55	-	7,90	8,0880	7,9940
	0,90	6,36		1,00	-	6,25	6,3902	6,3201
	0,50	5,75		12,65	34,16	27,00	27,3616	27,1802
	0,60	8,31		69,25	36,88	18,60	19,0005	18,8802
20	0,70	8,09	30,50	7,10	32,61	14,00	13,9598	13,9799
	0,80	7,92		4,50	-	10,75	10,6881	10,7198
	0,90	6,95		3,00	-	8,40	8,4444	8,4222
	1,00	7,17		2,70	-	6,80	6,8404	6,8202
	0,50	8,35		1,10	11,91	34,10	33,8094	33,9547
	0,60	7,69		81,00	36,98	23,00	23,4781	23,2390
25	0,70	7,81	32,00	6,00	-	17,00	17,2495	17,1247
	0,80	7,30		5,10	30,24	13,00	13,2068	13,1034
	0,90	6,64		4,00	-	10,50	10,4344	10,4672
	1,00	6,22		1,80	-	8,40	8,4523	8,4271
BIOTIT								
	0,15	6,36		28,75	21,90	37,50	38,7727	36,1363
2,5	0,20	6,80	27,50	66,30	5,15	21,00	21,8096	21,4048
	0,25	5,94		4,95	1,71	13,75	13,9582	13,8541
	0,30	6,49		u	-	-	-	-
	0,20	7,42		11,35	-	42,10	43,5778	43,3389
5	0,25	6,78	28,00	69,70	4,35	27,00	27,8898	27,4449
	0,30	7,52		10,45	0,65	18,70	19,3679	19,0339

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

	0,20	6,55		2,08	-	84,00	86,8240	85,4120
	0,25	6,83		31,00	1,28	54,15	55,5674	54,8587
10	0,30	6,19	31,00	54,80	7,35	37,80	38,5884	38,1942
	0,35	7,44		10,47	18,11	27,35	23,3504	27,8502
	0,40	7,05		1,65	-	21,40	21,7060	21,5530
	0,30	5,23		1,80	-	56,65	57,5152	57,0576
	0,35	5,20		11,45	-	41,20	42,2558	41,7279
15	0,40	4,76	26,50	75,70	3,44	32,00	32,3523	32,1761
	0,50	5,11		8,35	-	20,81	20,7055	20,7527
	0,60	6,40		2,70	-	14,15	14,3784	14,2642
	0,35	3,70		8,80	-	54,50	55,8395	55,1697
	0,40	3,54		14,35	-	43,20	42,7525	42,9762
20	0,50	3,58	30,00	60,00	0,91	27,00	27,3616	27,1008
	0,60	4,22		12,70	-	19,10	19,0005	19,0525
	0,70	5,70		4,15	-	14,00	13,9598	13,9799
				MUSCOVIT				
	0,30	8,07		1,50	-	18,90	19,3672	19,1336
	0,35	8,39		3,90	-	13,85	14,2293	14,0396
5	0,40	7,55	28,50	10,15	-	10,70	10,8944	10,7972
	0,50	6,34		60,45	26,29	6,80	6,9724	6,8862
	0,60	6,71		13,00	-	4,70	4,8418	4,7709
	0,70	7,17		11,00	-	3,45	3,5573	3,5036
	0,35	9,63		u	-	-	-	-
	0,40	8,12		8,14	-	21,55	21,7060	21,6280
10	0,50	5,55	28,50	70,75	0,72	13,60	13,8918	13,7459
	0,60	7,10		19,60	-	9,45	9,6468	9,5484
	0,70	8,61		1,51	-	6,90	7,0876	6,9938
	0,80	9,30		u	-	-	-	-
	0,50	3,61		5,20	0,77	34,60	33,8094	34,2047
	0,60	3,70		8,82	-	23,90	23,4781	23,6890
25	0,70	3,59	31,50	12,55	-	17,55	17,2495	17,3997
	0,80	3,82		71,34	3,32	13,30	13,2068	13,2534
	0,90	3,26		2,09	-	10,50	10,434	10,4672
	1,00	4,17		u	-	-	-	-

Notaţii: $\theta[^\circ]$ – panta transversală; i[A] – intensitatea curentului de alimentare a electromagnetului; $\varphi[^\circ]$ – panta longitudinală; w_c[g/min.] – viteza de trecere a probei prin separator; T[°C] – temperatura de lucru ; $[\%,grav.]_s$ – mineral separat din cantitatea iniţială existentă în proba de tuf; Δ[%,grav.] – coeficient de îmbogăţire = ([%,grav.] în fracţiunea separată) – ([%,grav.] în proba iniţială de tuf); χ – susceptibilitatea magnetică specifică; u – minerale prezente în urme. Granulaţia probei: 0,160÷0,100 mm. [(a)]Valori obţinute prin calcul analitic. Analist : *D.Bulgariu*.

Tabelul A.3-3. Rezultatele experimentale obţinute la separarea mineralelor dintr-un tuf vulcanic zeolitic prin metoda magnetică - proba: A.3 - 10 / fracţiunea diamagnetică.

Condiţii experimentale				$[\%,grav]_s$	$\Delta[\%]$	$\chi \cdot 10^6$ [C.G.S]		
$\vartheta°$	i[Amperi]	w_c	T, °C			Grafic	Analitic	Media
CLINOPTILOLIT								
	0,95	5,20		1,65	27,63	0,37	0,3867	0,3785
	1,00	5,63		2,75	29,15	0,34	0,3490	0,3445
1,00	1,05	4,11	29,50	3,10	26,07	0,30	0,3165	0,3082
	1,10	3,88		3,60	17,86	0,28	0,2884	0,2842
	1,20	3,40		82,50	39,72	-	- 30,0508[a]	
1,50	1,05	6,34		1,00	8,72	0,45	0,4748	0,4624
	1,10	4,70	29,50	1,80	12,49	0,40	0,4326	0,4263
	1,20	4,04		89,40	38,09	-	-34,2938[a]	
2,00	1,10	5,13	29,50	0,25	-	0,55	0,5768	0,5634
	1,20	3,91		93,10	37,45	-	- 38,7022(a)	
2,50	1,20	3,74	29,50	93,55	36,07	-	-42,5113[a]	
ANALCIM								
1,00	1,05	6,83	31,00	0,50	-	0,32	0,3165	0,3182
	1,10	5,65		1,00	4,43	0,27	0,2882	0,2792
	1,20	3,57		96,45	15,42	-	-30,9753[a]	
1,50	1,20	4,09	31,00	98,50	13,62	-	-32,1877[a]	
2,00	1,20	3,23	31,00	98,50	12,62	-	-41,3491[a]	
2,50	1,20	4,15	31,00	98,80	12,13	-	-45,0680[a]	
SILICE								
	0,85	7,11		0,75	-	0,47	0,4830	0,4765
	0,90	6,55		0,95	-	0,40	0,4308	0,4154
	0,95	6,48		1,50	-	0,37	0,3867	0,3783
1,00	1,00	6,62	32,50	3,80	-	0,35	0,3490	0,3445
	1,05	6,31		3,95	-	0,30	0,3165	0,3082
	1,10	5,77		8,60	-	0,28	0,2884	0,2817
	1,20	4,57		78,25	3,89	-	-0,3891[a]	
1,50	1,05	6,05	34,00	1,10	-	0,45	0,4748	0,4624
	1,10	5,43		7,55	-	0,42	0,4326	0,4263
	1,20	4,10		88,45	3,98	-	-0,3891[a]	
	1,05	5,75		0,60	-	0,61	0,6330	0,6215
2,00	1,10	5,30	32,50	2,15	-	0,55	0,5768	0,5634
	1,20	4,86		93,50	4,01	-	-0,4200[a]	
2,50	1,10	4,72	32,50	1,40	-	0,70	0,7209	0,7104
	1,20	4,08		97,70	4,10	-	-0,4892[a]	
FELDSPAŢI								
	0,75	3,68		0,60	-	0,60	0,6205	0,6102
	0,80	3,71		0,90	-	0,50	0,5453	0,526
	0,85	4,14		0,95	-	0,47	0,4830	0,4765
	0,90	3,80		1,35	-	0,40	0,4308	0,4154
1,00	0,95	4,20	28,00	1,50	-	0,35	0,3867	0,3683
	1,00	3,96		2,20	-	0,32	0,3490	0,3342
	1,05	3,85		2,35	-	0,30	0,3165	0,3082
	1,10	3,57		3,30	-	0,25	0,2884	0,2692
	1,20	3,27		84,80	6,76	-	-29,3805[a]	

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

	0,85	4,14		0,20	-	0,70	0,7245	0,7122
	0,90	3,87		0,55	-	0,64	0,6463	0,6431
	0,95	3,92		0,85	-	0,57	0,5800	0,5750
1,50	1,00	3,88	30,00	1,00	-	0,50	0,5235	0,5117
	1,05	3,51		1,30	-	0,46	0,4748	0,4674
	1,10	3,20		1,50	-	0,42	0,4326	0,4263
	1,20	3,17		91,60	6,45	-	-32,5666[(a)]	
	0,95	4,55		0,35	-	0,75	0,7733	0,7616
	1,00	4,36		0,50	-	0,69	0,6979	0,6939
2,00	1,05	4,71	29,50	0,70	-	0,61	0,6330	0,6215
	1,10	4,11		1,15	-	0,55	0,5768	0,5634
	1,20	3,84		95,75	6,45	-	-34,9110[(a)]	
	1,05	4,54		0,45	-	0,73	0,7912	0,7606
2,50	1,10	4,17	31,50	0,60	-	0,70	0,7209	0,7104
	1,20	4,07		98,15	6,34	-	-39,0870[(a)]	

Notaţii: $\theta[^\circ]$ – panta transversală; i[A] – intensitatea curentului de alimentare a electromagnetului; $\varphi[^\circ]$ – panta longitudinală; w_c[g/min.] – viteza de trecere a probei prin separator; T[°C] – temperatura de lucru ; $[\%,grav.]_s$ – mineral separat din cantitatea iniţială existentă în proba de tuf; Δ[%,grav.] – coeficient de îmbogăţire = ([%,grav.] în fracţiunea separată) – ([%,grav.] în proba iniţială de tuf); χ – susceptibilitatea magnetică specifică. Granulaţia probei: 0,160÷0,100 mm. [(a)]Valori obţinute prin calcul analitic. Analist. *D.Bulgariu*.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 4

Tabelul A.4-1. Principalele metode analitice utilizate la studiul geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice de pe teritoriul României.

Metoda	Observaţii
Analize chimie	Stabilirea compoziţiei chimice şi a formulelor cristalochimice Controlul analitic al altor metode Monitorizarea dinamicii sistemelor mineral / soluţie *Metode*: volumetrice; gravimetrice; spectrofotometrie UV-VIS; polarografie; pH-metrie; potenţiometrie; spectrometrie de emisie atomică; spectrometrie de absorbţie atomică; flamfotometrie; metode cromatografice
Difracţie cu raze X	Stabilirea compoziţiei mineralogice Studii de structură şi determinarea formulelor cristalochimice Controlul analitic al altor metode
Spectroscopie în infraroşu	Stabilirea compoziţiei chimice şi mineralogice Studii de structură şi determinarea formulelor cristalochimice Monitorizarea dinamicii sistemelor mineral / soluţie Controlul analitic al altor metode
Analiză termică	Stabilirea compoziţiei mineralogice Studii de structură şi determinarea formulelor cristalochimice Studiul stabilităţii termice a mineralelor
Spectrometrie în UV-VIS	Stabilirea compoziţiei chimice Studii de structură şi determinarea formulelor cristalochimice Studiul mecanismelor de reacţie Monitorizarea dinamicii sistemelor mineral / soluţie Controlul analitic al altor metode
Metode pH-metrice	Stabilirea compoziţiei chimice Studiul stabilităţii chimice a mineralelor Studiul mecanismelor de reacţie Monitorizarea dinamicii sistemelor mineral / soluţie Controlul analitic al altor metode
Metode potenţiometrice	Stabilirea compoziţiei chimice Studiul stabilităţii chimice a mineralelor Studiul mecanismelor de reacţie Monitorizarea dinamicii sistemelor mineral / soluţie
Metode cromatografice	Stabilirea compoziţiei chimice Studiul mecanismelor de reacţie *Metode*: pe hârtie, în strat subţire, cromatografie de gaze şi de lichide
Metode de separare şi concentrare	Separarea şi concentrarea mineralelor / componenţilor chimici din probele de rocă *Metode*: separarea cu lichide grele; separarea magnetică; flotaţia ionică; electroforeză; schimb ionic; extracţie cu solvenţi
Alte metode	Stabilirea compoziţiei chimice şi mineralogice Studii de structură şi determinarea formulelor cristalochimice Studiul mecanismelor de reacţie *Metode*: microscopie optică; refractometrie; spectrometrie de masă; spectrometrie de impedanţă; spectrometrie de RMN etc.

BCU IAŞI UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.4-2. Principalele metode analitice utilizate la determinarea compoziţiei chimice a probelor de tufuri vulcanice şi zeoliţi naturali studiate.

Element	MG	MV	AES	AAS	FF	UV-VIS	EC	MC
Si	++	-	+	+	-	+++	+	-
Al	++	+	+	-	-	+++	-	-
Fe	+	+	+	++	-	+++	++	-
Na	-	-	+	+++	++	-	++	-
K	-	-	-	+++	++	-	-	-
Mg	+	+++	+	+	++	+	+	-
Ca	+	+++	+	++	+	+	+	-
S	+	-	+	-	-	-	+++	++
C	+	+	+	-	-	-	++	++
P	+	+	+	-	-	+++	+	+
X(1)	+	++	-	-	-	-	++	++
Ga	-	-	+++	-	-	+	-	-
In	-	-	++	-	-	+	-	-
Ge	-	-	+++	-	-	+	-	-
Sn	-	+	++	-	-	++	-	-
Pb	-	+	++	++	-	++	-	-
Sb	-	+	++	++	-	++	+	-
Bi	-	+	+	-	-	++	+	-
Sr	-	-	+	+	+	-	-	-
Ba	++	+	+	+++	-	-	-	-
Sc	-	-	+	-	-	++	-	-
Ti	-	+	+++	-	-	++	+	-
V	-	+	+++	++	-	+++	+	-
Cr	-	++	+++	++	-	+++	++	-
Mn	-	++	++	+++	-	+++	++	-
Co	-	++	+++	+++	-	+++	++	-
Cu	-	++	+++	+++	-	+++	++	-
Ni	-	++	+++	+++	-	+++	++	-
Zn	-	++	+++	+++	-	+++	++	-
Y	-	-	+++	-	-	-	-	-
Zr	-	-	+	-	-	+	++	-
Mo	-	+	+++	++	-	+++	-	-
Cd	-	++	+	+++	-	++	++	-
C.O.	-	-	-	-	-	++	+	+++

C.O. – compuşi organici. MG – metode gravimetrice. MV – metode volumetrice. AES – spectroscopie de emisie atomică. AAS – spectrometrie de absorbţie atomică. FF – flamfotometrie. UV-VIS – spectrometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS. EC – metode electrochimice. MC – metode cromatografice. X(1) – halogeni (Cl, Br, I).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.4-3. Datele analitice referitoare la metoda spectrografică de determinare a elementelor chimice.

Element determinat			Elemente interferente			Condiţii de lucru
Simbol	Linia, Å	Sensibilitate %	Simbol	Linia, Å	Concentraţia %	
	3405,12	0,0001	V	3405,16	0,100	Tip placă: WU-3
			Cr	3405,22	1,000	Electrozi: grafit / 1
			Ti	3405,09	5,000	Tip descărcare: arc CA
Co	3412,60	0,0001	-	-	-	Timp de ardere: 92 sec.
	3449,44	0,0003	Mo	3449,80	0,100	Intensitatea: 6 amperi
	3453,51	0,0003	Ni	3452,80	0,100	Sensibilitatea: 3 ppm
			Cr	3453,30	1,000	
			Cr	3453,70	1,000	
	3014,76	0,0100	-	-	-	Tip placă: WU-3
	3014,91	0,0020	Mn	3014,69	8,000	Electrozi: grafit / 1
Cr			Mo	3014,78	5,000	Tip descărcare: arc CA
			V	3014,83	-	Timp de ardere: 92 sec.
	3024,35	0,0050	-	-	-	Intensitatea: 6 amperi
	4254,35	0,0001	-	-	-	Sensibilitatea: 40 ppm
	3273,96	0,0001	Co	3273,93	0,100	Tip placă: WU-3
			Fe	3274,50	10,00	Electrozi: grafit / 1
Cu			Ti	3274,05	1,000	Tip descărcare: arc CA
			Mo	3273,96	-	Timp de ardere: 92 sec.
			Ca	3273,94	-	Intensitatea: 6 amperi
						Sensibilitatea: 3 ppm
	2943,63	0,0005	Ni	2943,90	0,100	Tip placă: WU-3
			Fe	2943,50	5,000	Electrozi: grafit / 1
			V	2943,62	8,000	Tip descărcare: arc CA
Ga			Co	2943,41	1,000	Timp de ardere: 60 sec.
	2944,18	0,0010	Mo	2944,21	0,300	Intensitatea: 10 amperi
			Fe	2944,40	0,010	Sensibilitatea: 2 ppm
			W	2944,39	0,010	
			Ni	2943,90	0,010	
	2651,17	0,0005	Fe	2651,29	8,000	Tip placă: WU-3
	2651,57	0,0010	Pb	2650,48	10,00	Electrozi: grafit / 1
Ge			Fe	2651,73	0,010	Tip descărcare: arc CA
			Nb	2651,20	1,000	Timp de ardere: 60 sec.
	3039,06	0,0003	Nb	3039,18	0,500	Intensitatea: 10 amperi
			Nb	3039,20	0,500	Sensibilitatea: 5 ppm
			In	3039,35	0,010	
	3170,34	0,0003	Fe	3170,34	10,00	Tip placă: WU-3
			Ta	3170,29	0,030	Electrozi: grafit / 1
			W	3170,23	1,000	Tip descărcare: arc CA
			W	3170,87	1,000	Timp de ardere: 92 sec.
Mo			Cu	3169,72	1,000	Intensitatea: 6 amperi
	3193,97	0,0001	Fe	3193,98	10,00	Sensibilitatea: 1 ppm
			Fe	3198,80	5,000	
			Cu	3194,00	10,00	
	3798,25	0,0003	Nb	3798,10	0,100	
			Fe	3798,51	0,010	

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

	3050,81	0,0003	V	3050,89	0,030	Tip placă: WU-3
			Co	3050,74	1,000	Electrozi: grafit / 1
	3101,55	0,0001	Mn	3101,57	1,000	Tip descărcare: arc CA
			Ti	3101,51	10,00	Timp de ardere: 92 sec.
Ni	3423,70	0,0003	-	-	-	Intensitatea: 6 amperi
	3414,76	0,0001	Co	3414,72	0,030	Sensibilitatea: 2 ppm
			V	3414,19	0,100	
			Zr	3414,66	0,100	
	3492,96	0,0003	V	3493,17	1,000	
			Mn	3492,96	10,00	
	3175,05	0,0003	Fe	3174,95	10,00	Tip placă: WU-3
			Co	3174,90	1,000	Electrozi: grafit / 1
			Mo	3175,04	0,300	Tip descărcare: arc CA
Sn			Ti	3174,80	1,000	Timp de ardere: 60 sec.
			Fe	3175,04	-	Intensitatea: 10 amperi
			Fe	3175,45	-	Sensibilitatea: 3 ppm
	4524,77	0,0001	Cr	4524,83	1,000	
			Ti	4524,71	10,00	
	2841,93	0,0030	Mn	2842,00	3,000	Tip placă: WU-3
	2956,15	0,0010	Mn	2956,10	1,000	Electrozi: grafit / 1
Ti			Mo	2956,05	-	Tip descărcare: arc CA
	3088,02	0,0004	Cu	3088,13	1,000	Timp de ardere: 92 sec.
	3377,58	0,0030	V	3377,62	0,010	Intensitatea: 6 amperi
			Zr	3377,40	1,000	Sensibilitatea: 1 ppm
	3183,40	0,0005	Cr	3183,32	0,030	Tip placă: WU-3
			Fe	3183,59	8,000	Electrozi: grafit / 1
V	**3183,98**	0,0005	Ti	3183,95	5,000	Tip descărcare: arc CA
			Ca	3184,88	-	Timp de ardere: 92 sec.
						Intensitatea: 6 amperi
						Sensibilitatea: 5 ppm
	3282,33	0,020	Ti	3282,33	0,010	Tip placă: WU-3
	3302,58	0,010	Na	3302,99	0,030	Electrozi: grafit / 1
			Na	3302,32	0,030	Tip descărcare: arc CA
	3345,02	0,010	Ti	3344,93	0,030	Timp de ardere: 92 sec.
Zn	3345,57	0,010	Mo	3344,76	0,010	Intensitatea: 6 amperi
			Cr	3345,08	0,100	Sensibilitatea: 100 ppm
			La	3344,52	-	
			Ca	3344,50	5,000	
			Mn	3345,35	1,00	
			W	3345,02	-	

Liniile analitice utilizate sunt marcate cu bold. Electrod de grafit / 1: diametrul electrodului 5 mm, diametrul craterului 2 mm, adâncimea craterului 4 mm, grosimea peretelui craterului 0,5 mm. Arc CA – arc de curent altemativ. *Referinţe*: G.R.Harrison et al. (1956); H.Bastron et al. (1969); L.H.Ahrens şi S.R.Taylor (1961); M.Slavin (1971); T.Török şi K.Zimmer (1972); A.F.Dorrzapf Jr. (1973); D.L.Sparks et al. (1996).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.4-4. Datele analitice referitoare la determinarea elementelor chimice prin spectrometrie de absorbţie atomică.

Element	Lungime de undă, nm	Limita de detecţie, ppm	Flacăra
Al	237,34[1] 309,28	10 -	$N_2O - C_2H_2$
As	193,69	15	Aer–C_2H_2; $N_2O - C_2H_2$
Ba	553,10	8	Aer–C_2H_2; $N_2O - C_2H_2$
Bi	223,10	8	Aer–C_2H_2; aer–propan
Cd	228,00	2,5	Aer–C_2H_2; aer–propan
Cu	244,16	3	Aer–C_2H_2; aer–propan
Cr	357,87	6	Aer–C_2H_2
Co	240,73	5	Aer–C_2H_2
Ca	422,67	1	Aer–C_2H_2; $N_2O - C_2H_2$
Fe	248,30	10	Aer–C_2H_2
Mg	285,21	0,8	Aer–C_2H_2
Mn	279,48[1] 403,08	3 -	Aer–C_2H_2; aer–propan
Mo	313,26	5	Aer–C_2H_2; $N_2O - C_2H_2$
Ni	232,00	4	Aer–C_2H_2
Pb	217,00[1]	4	Aer–C_2H_2; aer–propan
Se	196,03	5	Aer–C_2H_2; aer–propan
Si	251,61	25	$N_2O - C_2H_2$
Sn	286,32	7	Aer–C_2H_2; $N_2O - C_2H_2$
Sb	217,58	10	Aer–C_2H_2
Ti	364,27[1] 365,35	6 -	$N_2O - C_2H_2$
V	318,40	6	$N_2O - C_2H_2$
W	255,14[1]	50	$N_2O - C_2H_2$
Zn	213,86	0,8	Aer–C_2H_2; aer–propan
Zr	360,12	30	$N_2O - C_2H_2$

[1]Liniile spectrale de maximă sensibilitate; dacă acestea au fost perturbate într-o măsură semnificativă de absorbţiile nespecifice, pentru determinări s-au utilizat celelalte linii analitice ale elementului. *Referinţe*: D.Seracu (1989); D.L.Sparks et al. (1996); D.Bejan (2000).

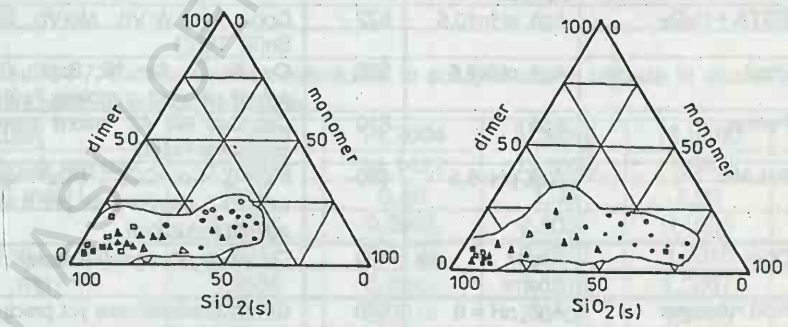


Figura A.4-1. Corelaţiile dintre $[H_4SiO_{4(aq)}]$ – $[H_6Si_2O_{7(aq)}]$ – $SiO_{2(s)}$ în soluţii clorhidrice: $[HCl]_i$ = 2 M (a) şi $[HCl]_i$ = 3 M (b), la un timp de reacţie de 2 ore (*D.Bulgariu şi L. Dragomir, 2001*).

BUJASCENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.4-5. Datele analitice referitoare la determinarea elementelor chimice prin spectrometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS.

Analit	Complexant	Solvent	λ_{max}, mμ	Interferenţe
Al^{3+}	Aluminonă	apă	515	Fe^{3+}; Cr^{3+}; Ga; Ni; Cu; Ti Ca (16 ppm); Mg (12 ppm); Mn (2 ppm); SO_3 (40 ppm); P_2O_5 (20 ppm) nu jenează
	Morin	etanol 95 %	415,50	Fe3+ < 10-3 M nu jenează
	Oxină	cloroform	385	Fe; Co; Cu; Ga; Zn; V; Mo; Ni; U
Bi^{3+}	EDTA	HClO4 10-2 M în apă	265	Sn; Cu; Co; Ni; Zn; Fe^{2+}; SO_4^{2-}; Cl^- nu interferă
	KI 10 %	Alcool izoamilic	450	Cl^-; NO_3^-; Fe^{2+}; Co; Ni; Mn; As(III; V); Cd; Sn^{2+}; Zn; Cu; Ag; Pb^{2+}
	Tiouree	HCl 6 % în apă	440	Cl^-; Br^- SO_4^{2-}; PO_4^{3-} nu jenează
Ca^{2+}	Murexid	Apă	506	Na; K; Mg; Sr; Ba; Fe; Hg
Cd^{2+}	Ditizonă	CCl_4	520	Co; Ni; Cu; Zn; Hg; Pb; Sn; Bi
Co^{2+}	DEDTC-Na	$CHCl_3$	620	Bi; Fe; Ti; Al; Cd; Zn; Sn
	α-nitrozo-β-naftol	NH_4OH 1,5 M în apă	400 700	Ni; Cu
	KSCN	CHNO	620	Cu; V; Fe^{2+} Si; W; Ni; Cr; Mo; C; Mn; Sn nu jenează
Cr^{3+}	$H_2C_2O_4$	Apă, pH = 7	410	Co; Ni; Cu; F
	$Na_2S_2O_5$	Apă	435 615	Co; Cu; Ni; Fe^{2+}; VO_3^-; F; MoO_4^{2-}; $C_2O_4^{2-}$
Cu^{2+}	NH_4OH	Apă	620	Co; Ni şi toţi cationii care precipită în mediu amoniacal
	DEDTC-Na	Xilen	440	Co; Ni; Bi nu jenează
	Py + Hsal.	$CHCl_3$	650	Fe; Co; Ni; S^{2-}; UO_2^{2+}
Fe^{2+}	Dipy	Apă, pH = 3 - 9	525	Cu; Hg; MoO_4^{2-}; WO_4^{2-}
	α-nitrozo-β-naftol	Acetat de etil	380	Cu; Co; Cd; Zn
	OPh	Apă, pH = 3 - 9	510	Bi; Cd; Hg; Zn; Co; Cu; Ni
Fe^{3+}	EDTA + H_2O_2	Apă, pH=10,5	522	Co(V, VI); W(VI); Mo(VI); Sb(III); Sn(II); Ti(IV)
	Hsal.	Apă, pH=2,5	525	Cu; Al; Bi; Co; Ni; Sn(II); Cr(VI); anionii care pot complexa Fe(III)
	Ferron	Apă	610	Cu; Co; Ni; Al; anionii care pot complexa Fe(III)
	Sal.Ald.	Apă, pH=6,5	480	Mo(VI); Co; CO_4^{2-}; PO_4^{3-}; cationii care pot precipita la pH = 6,5 şi agenţii reducători
Mo(VI)	Ditiol	Acetat de izoamil	680	Cu; As(III; V); agenţi oxidanţi
Ni^{2+}	Acid rubeanic	Apă, pH = 9	640	Co; Cu; cationii care pot precipita la pH = 8,5 - 9,5
	DEDTC-Na	Alcool izoamilic	390	Fe; Co; Cu; Bi
	DMG	NH_4OH 50 % în etanol	445 543	Co; Cr(VI); cationii care pot precipita în mediu bazic

BCU IAŞI CENTRALA WEB LIBRARY

PO_4^{3-}	$(NH_4)_2MoO_4$	Alcool i-butilic + etanol	730	Cl^-; SiO_3^{2-}; As(III)
	$(NH_4)_2MoO_4 + SnCl_2$	Apă	735	As; Ge; Si
Pb^{2+}	Ditizonă	$CHCl_3$	525	Bi; Tl
Sb^{3+}	Rodanina B	Benzen	565	As(III); Fe(III); Bi; Zn; Pb(II); Co; Mo(V)
SiO_3^{2-}	$(NH_4)_2MoO_4$ + AANS	Apă	815	Ba; Bi; Pb(II); Sb; AsO_4^{3-}; GeO_3^{3-}; PO_4^{3-}
	$(NH_4)_2MoO_4$ + $NaHSO_3$	Apă	665 810	Ba; Bi; Pb(II); Sb; AsO_4^{3-}; GeO_3^{3-}; PO_4^{3-}

EDTA – sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic (complexon III). DEDTC – dietilditiocarbamat sare de sodiu. CHNO – ciclohexanonă. Py – piridină. Hsal. – acid salicilic. Dipy – β,β'-dipiridil. OPh – 1,10-ortofenantrolină. Sal.Ald. – salicilaldoximă. AANS – acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic. *Referinţe*: IUPAC (1960): „Tables des données spectrophotometrique d'absorbtion de composes utilises pour le dosage colorimetrique des elements"; I.Lupu et al. (1986); W.Fresenius et al. (1988); D.Seracu (1989); D.L.Sparks et al. (1996); A.T.Crompton (1996); D.Bejan (2000).

Tabelul A.4-6. Datele analitice referitoare la determinarea elementelor chimice prin metode electrochimice (pH-metrice şi potenţiometrie).

ISEs	Domeniul de concentraţii	T, °C	Interferenţe
NH_4^+	10^{-6} (0,02ppm) – 1 M	0 – 50	Amine volatile
Br^-	5.10^{-6} (0,4ppm) – 1 M	0 – 50	CN^-; I^-; NH_3; HO^-
Cd^{2+}	10^{-7} (0,01 ppm) – 10^{-1} M	0 – 80	Fe^{3+}; Pb^{2+}; Ag^+; Hg_2^{2+}
Ca^{2+}	5.10^{-7} (0,02 ppm) – 1M	0 – 40	Cationi ai metalelor din grupele I.A şi II.A
Cl^-	5.10^{-6} (0,18ppm) – 1 M	0 – 50	SO_4^{2-}; anioni monovalenţi
Cu^{2+}	10^{-8} (0,64 ppb) – 10^{-1} M	0 – 80	Fe^{2+}; Cd^{2+}; Ag^+; Hg_2^{2+}; Cu^+; Br^-; Cl^-
NO_3^-	10^{-6} (0,21 ppm)	0 – 80	Fe^{2+}; Cd^{2+}
K^+	10^{-6} (0,04ppm) – 1 M	0 – 40	Cationi monovalenţi
Na^+	10^{-6} (0,02ppm) – SS	5 – 80	Cationi monovalenţi
Pb^{2+}	10^{-5} – 10^{-2} M	0 – 80	Ag^+; Cu^{2+}; Hg_2^{2+}; Hg^{2+}; Fe^{3+}
S^{2-}	10^{-5} – 1 M	0 – 80	-
CO_2	10^{-4} (4,4 ppm) – 10^{-2} M	0 - 50	NO_2; SO_2

ISEs – electrod membrană ion selectiv. SS – soluţie saturată. *Referinţe*: L.Kekedy (1969); E.Luca (1971; 1973); D.Seracu (1989); W.Fresenius et al. (1988); T.R.Crompton (1996); D.L.Sparks et al. (1996).

Tabelul A.4-7. Datele analitice referitoare la soluţiile etalon utilizate la studiul dimerizării acidului silicic în soluţii clorhidrice.

[g] cuarţ	11,3815	14,2604	12,0046	11,5160	13,7073
$[SiO_{2(aq)}]_i$; mg/ml	11,3505	14,1422	12,0008	11,5037	13,6953
$[HCl]_i$; mol / l	0,10	0,50	1,00	2,00	3,00
$[SiO_{2(aq)}]_{sol.}$; mg / ml	0,1001	0,0995	0,1031	0,1006	0,1003
	0,5017	0,5126	0,4972	0,5015	0,4879
	0,9658	0,9942	1,0515	1,0067	1,0038
	2,0075	2,0014	2,0105	1,9760	1,9905
	2,9981	3,0035	3,0035	3,0121	3,0086

$[SiO_{2(aq)}]_i$ şi $[SiO_{2(aq)}]_{sol.}$; mg / ml – determinate gravimetric. $[SiO_{2(aq)}]_i$ – concentraţia silicei dizolvate în soluţia primară. $[SiO_{2(aq)}]_{sol.}$ – concentraţia silicei dizolvate în soluţiile de lucru. Analist: *D.Bulgariu*.

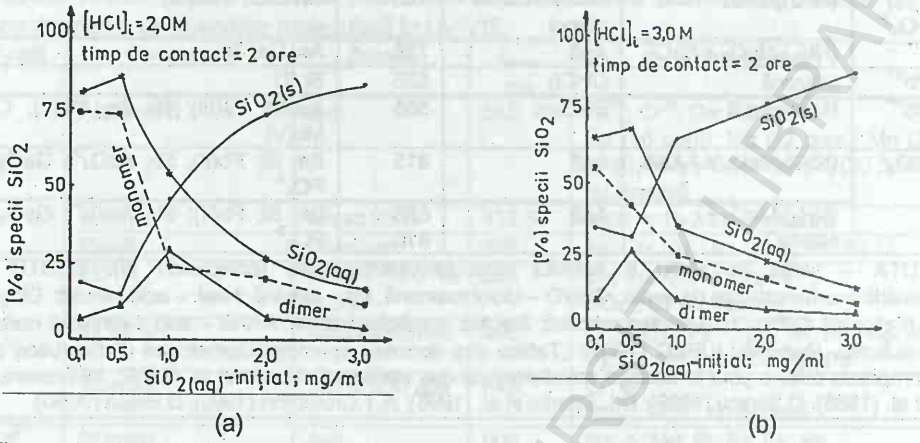


Figura A.4-2. Variaţia concentraţiei diferitelor forme de silice [%, grav.] în funcţie de cantitatea iniţială de silice dizolvată, la un timp de reacţie de 2 ore, în soluţii clorhidrice: $[HCl]_i$ = 2 M (a) şi $[HCl]_i$ = 3 M (b). Simboluri: $[SiO_{2(aq)}]_i$=0,1 (•); 0,5 (O); 1,0 (▲); 2,0 (△) şi 3,0 (■) [mg/ml]. (*D.Bulgariu şi L.Dragomir, 2001*).

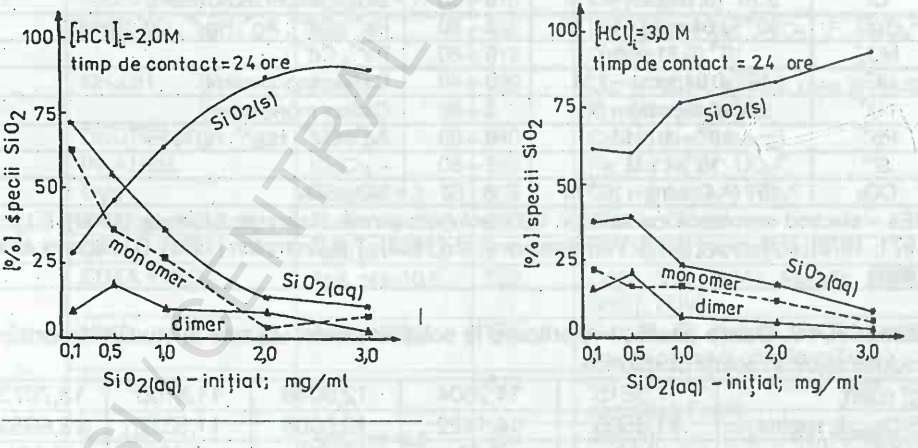


Figura A.4-3. Variaţia concentraţiei diferitelor forme de silice [%, grav.] în funcţie de cantitatea iniţială de silice dizolvată, la un timp de reacţie de 24 ore, în soluţii clorhidrice: $[HCl]_i$ = 2 M (a) şi $[HCl]_i$ = 3 M (b). *Notaţii*: figura A.4-2. (*D.Bulgariu şi L.Dragomir, 2001*).

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 5

Tabelul A.5-1. Valorile distanţelor reticulare (d, Å) şi intensităţile (I) pentru zeoliţii din grupa phillipsitului (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

Phillpsit *ASTM 2.0084*		Harmotom *ASTM 9.480*		Gismondin *ASTM 2.0096*		Wairakit *Coombs,1955*		Laumontit *ASTM 11.93*		Yugawaralit *Leiner-Slaughter, 1969*		Analcim *ASTM 7.340*	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
7,64	100	8,24	100	7,3	100	6,85	4	6,97	60	13,9	20	6,87	5
6,91	100	7,17	100	4,9	60	5,57	8	6,10	10	7,80	40	5,61	80
6,34	20	6,26	100	4,19	80	4,84	4	5,14	10	7,00	80	4,86	40
5,24	50	4,94	70	3,55	40	3,64	3	4,77	20	6,30	10	3,67	40
4,91	50	4,26	50	3,24	100	3,42	6	4,50	10	5,85	90	3,42	100
4,56	20	4,03	100	2,90	40	3,39	10	4,18	100	4,68	100	2,92	80
4,25	70	3,87	60	2,73	100*	3,21	1*	3,76	5	4,40	20	2,80	20
4,07	70	3,20	100	2,55	20	3,06	1*	3,67	40	4,26	40	2,69	50
3,54	50	3,06	100	2,38	20**	2,90	5	3,53	60	3,88	30	2,50	50
3,18	100	2,88	50	2,27	20	2,41	3	3,45	10	3,75	30	2,42	30
2,94	50	2,71	100	2,14	20	2,35	1*	3,55	20	3,23	80	2,22	40
2,71	70	2,62	100	2,07	40	2,26	1*	3,29	30	3,05	100	2,16	5
2,52	50	2,51	70	1,91	40	2,28	1*	3,21	30	2,91	40	2,11	5
2,40	50*	2,45	30	1,88	40	2,21	4	3,19	10	2,87	40	2,02	10
2,16	20	2,35	70	1,78	60	2,17	1	3,08	40	2,83	10	1,94	5
2,07	20	2,29	70	1,73	40	2,14	1	2,97	5	2,74	20	1,90	50
1,97	50	2,23	50	1,67	40**	2,11	1	2,89	30	2,70	40	1,86	40
1,91	20	2,13	70	1,61	40	2,06	1	2,78	20	2,67	20	1,83	5
1,84	20	2,04	70	1,56	40	1,90	2	2,61	30	2,63	20	1,74	60
1,78	50	1,94	100	1,50	40	1,72	4*	2,60	10	2,57	10	1,71	30
1,72	50	1,88	30	1,42	50	1,73	4*	2,51	5	2,50	10	1,68	40
1,67	20**	1,81	50	1,40	50	1,70	1	2,45	40	2,46	10	1,66	10
1,61	20	1,75	60	1,30	50	1,69	1	2,38	20	2,41	10	1,61	20
1,55	20	1,70	80	1,24	50	1,68	2*	2,34	5	2,35	30	159	30
1,49	20	1,52	70	1,20	20**	1,66	1*	2,28	10	2,33	30	1,49	20
1,38	50	1,47	50	1,10	20	1,61	1*	2,21	10	2,20	10	1,48	20
1,34	50	1,43	30	1,11	20	1,59	1	2,19	20	2,13	20	1,46	10
1,28	50**	1,36	50	-	-	1,58	2	2,18	10	2,08	40	1,44	10
-	-	1,32	50	-	-	1,48	1	2,15	10	-	-	1,41	40
-	-	-	-	-	-	-	-	2,11	5	-	-	1,38	5
-	-	-	-	-	-	-	-	2,04	5	-	-	1,37	10
-	-	-	-	-	-	-	-	2,02	10	-	-	1,35	40
-	-	-	-	-	-	-	-	1,99	5	-	-	1,30	10
-	-	-	-	-	-	-	-	1,96	20	-	-	1,28	20
-	-	-	-	-	-	-	-	1,93	5	-	-	1,26	20
-	-	-	-	-	-	-	-	1,90	5	-	-	1,22	30
-	-	-	-	-	-	-	-	1,86	30	-	-	1,18	10
-	-	-	-	-	-	-	-	1,83	5	-	-	1,16	10
-	-	-	-	-	-	-	-	1,78	10	-	-	1,12	10

*Reflexii late. **Reflexii duble.

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Tabelul A.5-2. Valorile distanţelor reticulare (d, Å) şi intensităţile (I) pentru zeoliţii din grupa mordenitului şi grupa stilbitului (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

Mordenit *Harris şi Brindley, 1954*		Ferrierit *ASTM 11.429*		Epistilbit *ASTM 11.58*		Stilbit *ASTM 10.433*		Brewsterit ASTM *11.106*		Heulandit *Mumpton, 1960*		Clinoptilolit *Mumpton, 1960*	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
13,70	5	11,30	20	8,84	80	9,10	90	6,81	30	8,90	10	9,00	10
9,10	9	9,61	100	6,81	70	5,40	20	6,15	90	7,94	2	7,94	4
6,61	9	7,00	30	4,82	80	4,68	70	4,98	40	6,80	1	6,77	3
6,38	4	6,61	20	4,31	40	4,30	30	4,53	100	6,63	1	6,64	2
6,10	5	5,84	50	3,83	100	4,08	100	3,86	70	5,92	1	5,91	1
5,79	5	4,96	10	3,43	100	3,74	40	3,70	10	5,58	1	5,24	3
5,03	1	4,80	10	3,19	90	3,41	50	3,48	10	5,24	1	5,11	1
4,84	2	4,58	10	2,88	80	3,20	50	3,35	10	5,09	1	4,69	2
4,52	8	3,99	90	2,66	50	3,03	70	3,20	80	4,89	1	4,48	2
4,14	3	3,88	10	2,52	50	2,79	30	3,02	10	4,69	2	4,34	2
3,99	9	3,79	20	2,39	50	2,69	20	2,88	90	4,45	2	3,96	10
3,84	6	3,69	45	2,20	30	2,59	20	2,66	30	4,36	1	3,90	8
3,76	2	3,54	80	1,98	20	2,26	30	2,55	30	3,97	2	3,83	1
3,62	1	3,49	80	1,94	10	2,04	20	2,44	30	3,89	3	3,73	1
3,48	9	3,42	20	1,85	20	1,83	10	2,30	30	3,83	1	3,55	2
3,30	1	3,32	20	1,77	50	1,78	10	2,24	30	3,71	1	3,46	2
3,22	10	3,20	10	1,66	10	1,67	20	2,19	20	3,56	1	3,42	6
3,10	2	3,15	30	1,57	10	1,60	20	2,10	30	3,47	1	3,12	3
2,94	2	3,07	30	1,52	40	1,56	20	1,98	40	3,40	2	3,07	2
2,80	6	2,97	30	1,48	10	1,35	10	1,93	20	3,12	1	2,97	5
2,74	1	2,90	20	1,44	10	1,30	20	1,86	10	3,07	1	2,87	1
2,70	3	2,73	20	1,40	10	1,13	10	1,82	10	3,03	1	2,82	3
2,63	1	2,64	20	1,36	30	1,08	10	1,77	10	2,97	4	2,80	1
2,56	4	2,58	30	1,34	10	-	-	1,72	20	2,80	1	2,73	1
2,52	5	2,49	20	1,31	10	-	-	1,64	40	2,72	1	2,72	1
2,46	2	2,43	40	1,28	10	-	-	1,59	20	2,67	1	2,68	1
2,43	2	2,37	10	1,25	10	-	-	1,54	20	2,48	1	2,44	1
2,34	2	2,32	10	1,20	20	-	-	1,51	10	2,43	1	2,42	1
2,29	1	2,26	20	-	-	-	-	1,47	10	2,35	1	2,38	1
2,27	1	2,11	30	-	-	-	-	1,43	20	2,28	2	2,29	1
2,22	2	2,04	30	-	-	-	-	1,38	20	-	-	-	-
2,16	2	2,00	30	-	-	-	-	1,35	20	-	-	-	-
2,12	1	1,94	40	-	-	-	-	1,32	20	-	-	-	-
2,04	4	1,78	20	-	-	-	-	1,30	20	-	-	-	-
2,01	4	1,72	20	-	-	-	-	1,27	20	-	-	-	-
1,99	4	1,65	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,95	4	1,63	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,93	1	1,60	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,91	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,88	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,86	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,85	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,81	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,79	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,72	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*Reflexii late. **Reflexii duble.

Tabelul A.5-3. Valorile distanţelor reticulare (d, Å) şi intensităţile (I) pentru zeoliţii naturali (*M.Cruceanu et al., 1986*).

Heulandit[1]			Heulandit[2]		Clinoptilolit[3;4]			Clinoptilolit sintetic tip zeolit[5]	
hkl	d, Å	I	d, Å	$(I/I_0).100$	hkl	d, Å	I	d, Å	$(I/I_0).100$
020	8,845	80	9,03	80	020	8,92	100	8,85	s
200	7,796	70	7,97	38	002	7,97	3	7,76	m
001	6,631	60	6,84	29	101	6,78	2	3,95	vs
220	5,945	10	5,25	37	031	5,61	2	3,41	m
311	5,277	50	5,13	45	112	5,15	7	3,12	w
310	3,096	70	4,65	40	130	4,65	14	2,96	m
131	4,646	60	4,37	20	103	4,35	2	2,80	w
401	4,364	20	3,97	100	132	3,964	55	2,73	w
421	3,917	100	3,91	58	004	3,964	55	2,56	w
241	3,723	20	3,72	18	042	3,879	57	2,43	w
321	3,562	20	3,56	30	141	3,74	7	-	-
222	3,420	70	3,46	31	211	3,55	6	-	-
002	3,320	10	3,42	43	051	3,48	3	-	-
422	3,186	50	3,40	33	114	-	-	-	-
510	3,132	40	3,32	23	220	3,419	16	-	-
350	2,959	90	3,17	39	202	3,324	4	-	-
530	2,805	70	3,12	31	222	3,168	14	-	-
621	-	-	3,07	26	222	3,119	15	-	-
532	2,730	40	2,97	61	231	3,070	8	-	-
042	2,667	10	2,80	30	044	2,974	80	-	-
152	2,529	20	2,73	20	035	2,793	15	-	-
261	2,430	30	2,53	10	125	2,793	15	-	-
441	-	-	2,43	8	161	2,728	33	-	-
712	-	-	-	-	-	-	-	-	-
223	2,350	10	-	-	-	-	-	-	-
603	2,270	10	-	-	-	-	-	-	-
623	2,196	10	-	-	-	-	-	-	-
730	2,120	20	-	-	-	-	-	-	-
172	2,078	20	-	-	-	-	-	-	-
752	2,010	20	-	-	-	-	-	-	-
753	-	-	-	-	-	-	-	-	-
841	1,963	30	-	-	-	-	-	-	-
572	-	-	-	-	-	-	-	-	-
082	1,850	10	-	-	-	-	-	-	-
840	1,814	10	-	-	-	-	-	-	-
102	1,770	30	-	-	-	-	-	-	-
243	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2101	1,722	10	-	-	-	-	-	-	-
0101	-	-	-	-	-	-	-	-	-
951	1,698	20	-	-	-	-	-	-	-
1021	-	-	-	-	-	-	-	-	-
004	1,662	10	-	-	-	-	-	-	-
554	1,639	10	-	-	-	-	-	-	-

[1]*Beyer H.K., Belenykaja I.A.* (1980). Catalysis by Zelites. Ed. Imelik, B., Amsterdam, p. 203. [2]*Angierski D.A.* (1981). Kinetica i Kataliz., 22, p. 534. [3]*Zaharov V.I., Romanovski B.V.* (1977). Vest. MGU. Himia, 18, 2,143; idid. 18,3, 348. [4]*Shabatai I.* (1979). J. Chem. Ind., 61, p.734. [5]*Otsuka K., Takizawa Y., Morikawa A.* (1981). J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, 77, p. 81. Notaţii: s = 40÷60; m = 20÷40; w = 10÷20; ws = 60÷100.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.5-4. Valorile distanţelor reticulare (d, Å) şi intensităţile (I) pentru zeoliţii naturali (*Mineral Data Publishing, version 1.2*).

Clinoptilolit[1]		Heulandit[2]		Analcim[3]		Mordenit[4]		Chabazit[5]		Epistilbit[6]		Stilbit[7]	
d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I
8,920	100	3,917	100	3,430	10	3,483	10	2,925	100	3,450	100	9,130	100
2,974	80	2,959	90	5,610	8	3,222	10	4,320	75	8,890	90	4,065	58
3,897	57	8,840	80	2,925	8	9,100	9	9,350	50	3,210	90	3,028	36
3,964	55	7,800	70	1,743	6	6,610	9	5,020	30	3,870	70	2,780	21
2,728	33	5,096	70	2,693	5	3,999	9	3,870	30	4,910	65	4,679	16
3,419	16	3,420	70	2,505	5	3,393	9	2,890	30	6,890	60	4,672	15
3,119	15	2,805	70	1,903	5	4,525	8	3,590	25	2,917	60	3,199	13

[1]Agoura, California, USA – *Wise W.S., Nokleberg W.J. Kokinos M.* (1969). Clinoptilolite and ferrierite from Agoura, California. Amer. Mineral., 54, 887-895. [2]Gibelsbach, Switzerland – *Alberti A.* (1972). On the structure of the zeolite heulandite. Tschermarks Mineral. Petrog. Mitt., 18, 129-146. [3]Låven Island, Langesundsfjord, Norway – *Pechar F.* (1988). The crystal structure of natural monoclinic analcime ($NaAlSi_2O_6.H_2O$). Zeits.Krist., 184, 63-69. [4]Aros, Isle of Mull, Scotland – *Alberti A., Davoli P., Vezzalini G.* (1986). The crystal structure refinement of a natural mordenite. Zeits. Krist., 175, 249-256. [5]Table Mountain, Colorado, USA – *Gude A.J., Sheppard R.A.* (1966). Silica-rich chabazite from the Barstow Formation, San Bernardino County, Southern California. Amer. Mineral., 51, 909-915. [6]ICDD 19-213. [7]Montresta, Sardinia, Italy – *Galli E.* (1971). Refinement of the crystal structure of stilbite. Acta. Cryst., 27, 833-841.

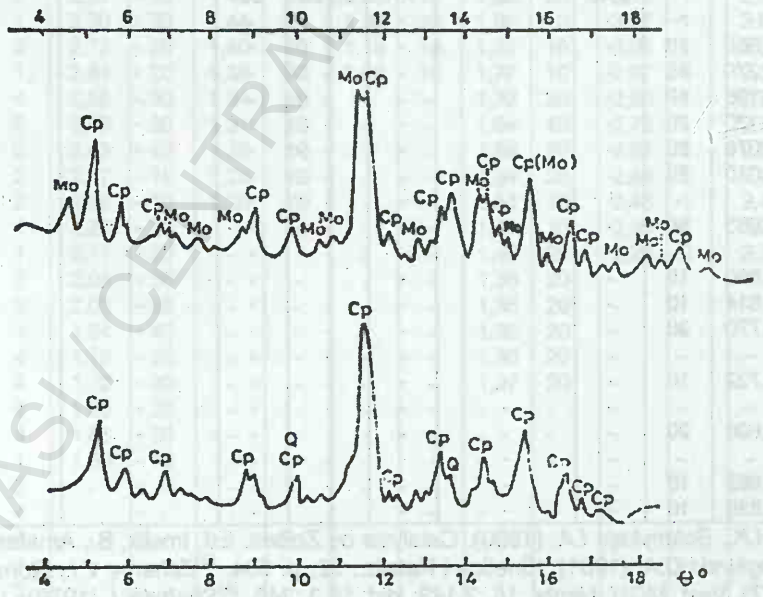


Figura A.5-1. Difractogramele pentru tufurile vulcanic zeolitic din perimetrul Pîglişa (*I. Bedelean şi R.Avram, 1991*). Clp. – clinoptilolit; Mo – mordenit; Q – cuarţ.

Tabelul A.5-5. Valorile distanţelor reticulare (d, Å) şi intensităţile (I) pentru zeoliţii naturali (*Mineral Data Publishing, version 1.2*).

Laumontit[1]		Mesolit[2]		Scolecit[3]		Natrolit[4]		Tetranatrolit[5]		Paranatrolit[6]		Wairakit[7]	
d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I
4,16	100	6,585	100	5,848	100	2,85	100	2,867	10	2,94	100	3,39	10
3,51	80	2,857	56	2,882	100	5,89	85	6,549	5	5,92	60	5,57	8
9,50	60	2,885	55	6,590	90	2,87	80	4,387	5	4,44	40	3,42	6
3,27	55	4,715	49	4,387	90	4,35	70	3.189	5	4,78	30	2,909	5
6,84	40	5,858	38	2,851	70	6,55	60	5.912	4	6,76	20	6,85	4
3,66	35	4,196	32	4,722	60	3,16	50	4,635	4	3,26	15	4,84	4
3,03	35	4,600	29	2,929	60	3,19	45	4,143	4	3,12	15	2,860	4

[1]Synthetic. [2]Harbabkhandi, Iran – *Alberti A., Pongiluppi D., Vezzalini G.* (1982). The crystal chemistry of natrolite, mesolite and scolecite. Neues Jahrb. Mineral., Abh., 143, 231-248. [3]Near Surat, Thailanda – *Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.* (1963). Rock-forming minerals, v. 4, framework silicates, 358-376. [4]Wigendorf, auban, Poland - *Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.* (1963). Rock-forming minerals, v. 4, framework silicates, 358-376. [5]Mont Saint-Hilaire, Canada – *Chen T.T., Chao G.Y.* (1980). Tetranatrolite from Mont St-Hilaire, Québec. Can. Mineral., 18, 77-84. [6]Mont Saint-Hilaire, Canada – *Chao G.Y.* (1980). Paranatrolite, a new zeolite from Mont St-Hilaire, Québec. Can. Mineral., 18, 85-88. [7]Wairakei, New Zealand – *Steiner A.* (1955). Wairakite, the calcium analogue of analcime, a new zeolite mineral. Mineral Mag., 30, 691-708.

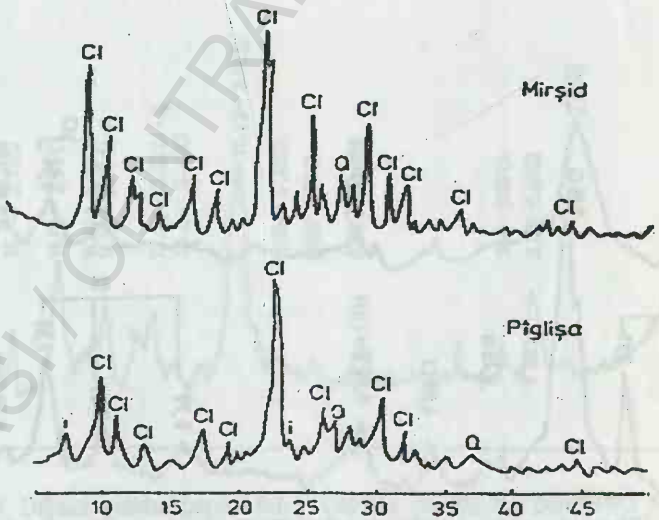


Figura A.5-2. Difractograma clinoptilolitului din tufurile vulcanice zeolitice din perimetrele de Pîglişa şi Mirşid; Cl – clinoptilolit; Q – cuarţ (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

Tabelul A.5-6. Valorile distanţelor reticulare (d, Å) şi intensităţile (I) pentru zeoliţii naturali (*Mineral Data Publishing, version 1.2*).

Faujasit[1]		Phillipsit[2]		Paulingit[3]		Erionit[4]		Harmotom[5]		Garronit[6]		Levin[7]	
d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I
3,757	100	3,206	100	8,29	10	11,41	100	6,38	100	4,12	100	4,084	100
14,20	95	7,16	66	6,88	10	6,61	73	3,13	80	3,14	100	2,805	60
5,64	83	7,18	63	4,78	9	4,322	67	2,67	70	2,66	100	6,69	24
3,292	64	4,12	41	3,261	9	3,746	65	4,08	60	7,15	80	8,15	20
4,355	52	3,277	37	3,078	9	2,860	60	3,24	60	4,95	80	3,854	18
2,904	36	4,13	36	3,582	8	2,812	52	3,17	60	4,07	60	3,156	17
2,373	36	2,753	36	2,346	8	2,839	50	2,73	60	3,22	60	3,338	16

[1]San Bernardino Co., California, USA – *Wise W.S.* (1982). New occurrence of faujasite. Amer. Mineral., 67, 794-798. [2]Casal Brunori quarry, near Rome, Lazio, Italy – *Rinaldi R., Pluth J.J., Smith J.V.* (1974). Zeolites of the phillipsite family. Refinement of the crystal structures of phillipsite and harmotome. Acta Cryst., 30, 2426-2433. [3]Wenatchee, Washington, USA – *Kamb W.B., Oke W.C.* (1960). Paulingite, a new zeolite, in association with erionite and filiform pyrite. Amer. Mineral., 45, 79-91. [4]Tecopra, California, USA – *Sheppard R.A., Gude A.J.* (1969). Chemical composition and physical properties of the related zeolites offretite and erionite. Amer. Mineral., 54, 875-886. [5]Korsnäs mine, Finland – *Sahama T.G., Lehtinen M.* (1967). Harmotme from Korsnäs, Finland. Mineral Mg., 36, 444-448. [6]Co.Down, Ireland – *Walker G.P.L.* (1962). Garronite, a new zeolite, from Ireland and Iceland. Mineral. Mag., 33, 173-186. [7]Beech Creek, Oregon, USA – *Sheppard R.A., Gude A.J. 3d, Desborough G.A., White Jr., J.S.* (1974). Levyne-offretite intergrowth from basalt near Beech Creek, Grant County, Oregon. Amer. Mineral., 59, 837-842.

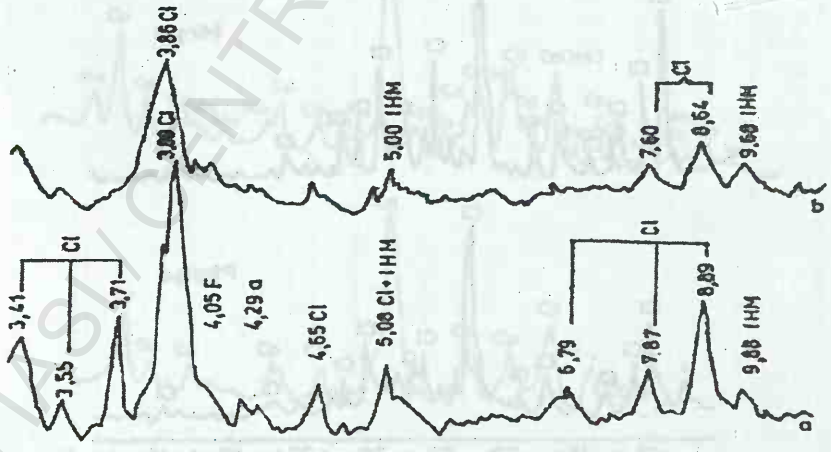


Figura A.5-3. Difractogramele probelor de tuf de Pîglişa în stare naturală (a) şi calcinată 4 ore la 700°C (b). Cl – clinoptilolit; F – feldspat; Q – cuarţ; IHM – illit, hidromice, mice (*M. Bengeanu et al., 1983*, din *A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*, p. 32).

Tabelul A.5-7. Analiza röentgenografică a clinoptilolitului din tuful de Dej.

Clinoptilolit ASTM		Leleşti		Nimigea		Cepari		Cepari		Bistriţa Bîrgăului		Colibiţa	
d / n	I	d / n	I	d / n	I	d / n	I	d / n	I	d / n	I	d / n	I
8,93	10	8,98	2	9,89	2	9,11	9	9,18	7	8,99	10	9,02	10
7,94	4	-	-	7,87	5	8,02	2	8,04	2	7,80	4	7,82	4
6,81	2	6,96	4	6,63	4	6,87	1	6,87	2	-	-	-	-
5,25	2	-	-	5,21	5	5,29	1	5,28	2	-	-	-	-
5,14	2	-	-	5,08	6	5,15	2	5,15	2	-	-	-	-
4,65	2	-	-	4,63	5	4,69	2	4,68	2	-	-	-	-
3,97	10	-	-	3,95	10	3,99	7	3,99	9	3,98	8	3,95	8
3,92	6	3,79	3	3,89	3	3,93	5	3,93	6	3,90	5	3,91	5
3,71	1	-	-	3,74	6	3,77	1	3,74	1	-	-	-	-
3,55	2	-	-	-	-	3,56	1	3,57	1	-	-	-	-
3,41	5	-	-	3,42	7	3,43	3	3,44	3	3,42	5	3,43	5
3,12	2	-	-	3,13	5	3,13	2	3,13	2	-	-	-	-
3,08	2	3,05	5	3,06	4	-	-	-	-	-	-	-	-
2,98	5	2,99	4	2,97	8	-	-	-	-	-	-	-	-
2,81	3	2,82	3	2,83	3	2,80	2	2,82	3	-	-	-	-
2,74	2	2,75	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

După *Mârza I., Blaga V., Csillag V., Drăghiciu R., Hosu A., Iordache G., Mirea O., Morariu C., Timiş M.* (1991). Pétrographie du tuf de Dej de la région comprise entre Ciceu–Corabia et Colibiţa (Département de Bistriţa–Năsăud). Simpozion „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", Cluj Napoca, 159-169.

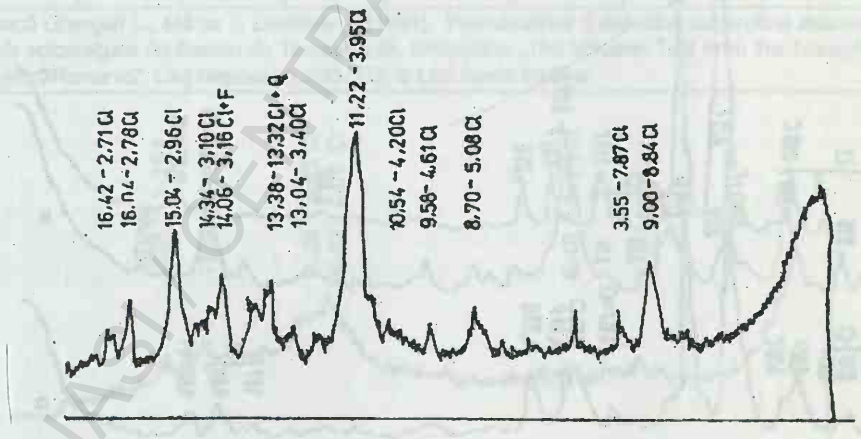


Figura A.5-4. Difractograma pentru tuful vulcanic zeolitic din perimetrul Mirşid – probă netratată (*I.Roman et al., 1983*, după *A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.5-8. Analiza röentgenografică a fracţiunii argiloase (< 2μ) din tuful de Dej, perimetrul Cluj Napoca – Mera – Ira – Borzeşti, Bazinul Transilvaniei.

Popeşti (eşantion 29)	I	Minerale asociate					
		Montmorillonit*	I	Clinoptilolit	I	Mordenit	I
5,30	100	+	100	-	-	-	-
8,97	9	-	-	+	10	+	9
5,10	15	+	60	-	-	-	-
4,48	15	+	80	-	-	+	8
3,98	8	-	-	+	10	+	9
3,91	6	-	-	+	8	-	-
3,46	6	-	-	-	-	+	9
3,20	8	-	-	-	-	+	10
3,08	15	+	60	-	-	-	-
3,04	9	+	60	-	-	-	-
2,561	6	+	50	-	-	-	-
2,47	4	+	40	-	-	-	-
1,98	4	-	-	-	-	-	-
1,69	3	+	30	-	-	-	-
1,491	6	+	50	-	-	-	-

După *Mârza I., Ghergari L., Mészáros N., Nagy A., Baciu C., Ivan I., Chezan S.* (1991). L'étude du tuff de Dej dans son extrémité occidentale d'affleurement (Cluj Napoca–Mera –Ira–Borzesti) - Bassin de Transylvanie. Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin, Romania", Cluj Napoca, 183-189. *ASTM 13-135.

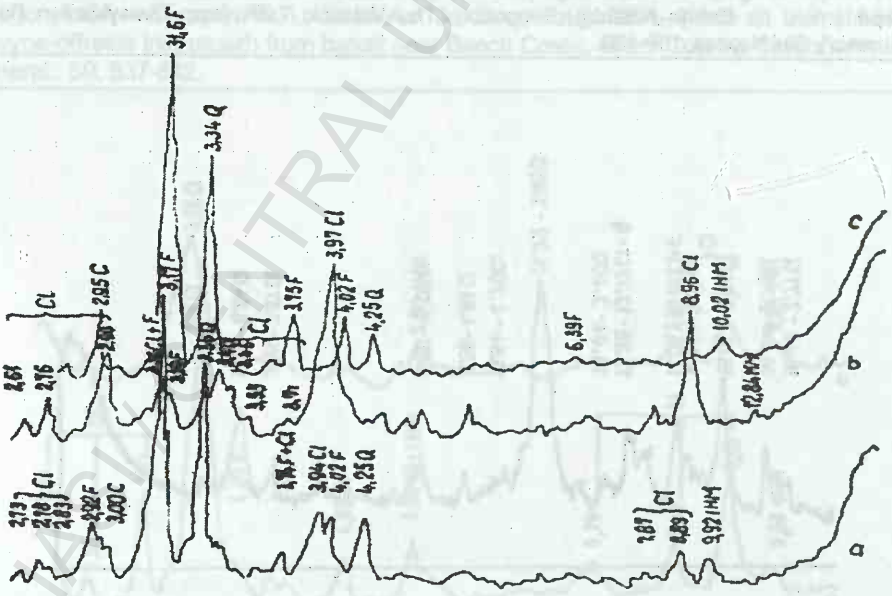


Figura A.5-5. Difractogramele probelor de tuf vulcanic din perimetrul Pîglişa–Stoiana folosite la prepararea etaloanelor pentru analiza cantitativă prin DRX. (a) proba integrală; (b) fracţiunea uşoară; (c) fracţiunea grea; Cl – clinoptilolit; F – feldspat; IHM – illit, mice, hidromice; MM – montmorillonit; Q – cuarţ; C – calcit (*M.Bengeanu et al., 1983*, după *A. Bărbat şi Al.Marton, 1989*, p.33).

Tabelul A.5-9. Asociaţia de minerale de neoformaţie din tuful de Hădăreni – Viişoara.

Eşantion 2		Eşantion 12		Clinoptilolit	Mordenit	Feldspat	Cuarţ	Biotit
d	I	d	I					
10,02	6			-	-	-	-	⊕
8,96	24	8,97	45	⊕	+	-	-	-
7,91	13	7,95	20	+	-	-	-	-
6,76	9	6,79	15	+	-	-	-	-
6,64	9	6,62	18	+	+	-	-	-
5,23	9	5,26	18	+	-	-	-	-
5,13	12	5,11	20	+	-	-	-	-
4,65	7	4,64	15	+	-	-	-	-
4,50	4	4,51	9	+	+	-	-	-
4,04	24			-	-	+	-	-
3,96	87	3,96	100	⊕	+	-	-	-
		3,92	45	+	-	-	-	-
3,84	6			+	-	-	-	-
3,71	3			+	-	-	-	-
3,55	5	3,55	12	+	-	-	⊕	⊕
		3,47	25	-	⊕	⊕	-	-
3,41	14	3,40	24	+	-	+	-	-
3,34	60	3,34	60	-	-	-	-	-
3,20	100	3,18	75	-	⊕	-	-	-
3,17	12			-	-	-	-	-
3,13	7			+	-	-	-	-
2,97	18	2,97	25	+	-	-	-	-
2,80	12	2,80	15	+	-	-	-	-
2,73	6	2,73	9	+	-	-	-	-
2,67	4			+	-	-	-	-
2,64	3			-	-	-	-	+
2,44	7	2,43	10	+	-	-	-	-

După *Ghergari L., Mârza I., Bedelean I.* (1991). Phénomènes d`altération supergène associés aux tufs volcaniques du Bassin de Transylvanie. Simpozion „The Volcanic Tufs from the Transylvanian Basin, Romania", Cluj Napoca, p. 293-302. ⊕ Linii foarte intense.

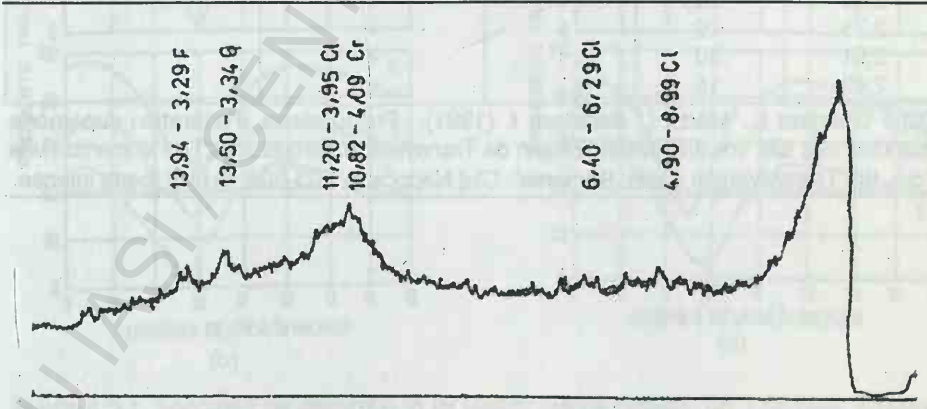


Figura A.5-6. Difractograma pentru tuful vulcanic zeolitic din perimetrul Mirşid – probă tratată chimic cu HCl 6N (*I.Roman et al., 1983*, după *A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.5-10. Asociaţia de minerale de neoformaţie din tuful de Hădăreni – Viişoara.

Eşantion 9		Clinoptilolit	Montmorillonit	Minerale nealterate
d	I			
15,30	30	-	⊕	
9,00	50	⊕	-	
7,93	30	+	-	
6,78	15	+	-	
5,24	20	+	-	
5,11	25	+	-	
4,65	15	+	-	
4,51	30	+	+	
4,25	20	-	-	Cuarţ
3,97	100	⊕	-	
3,91	50	+	-	
3,55	10	+	-	
3,47	40	+	-	
3,34	50	-	-	Cuarţ
3,21	45	-	-	Feldspat
3,19	100	-	+	Feldspat
3,08	15	-	-	
2,98	30	+	-	
2,96	35	-	-	Feldspat
2,84	50	+	-	
2,79	20	-	-	
2,73	10	+	-	
2,51	30	-	+	
2,43	15	+	-	

După *Ghergari L., Mârza I., Bedelean I.* (1991). Phénomènes d`altération supergène associés aux tufs volcaniques du Bassin de Transylvanie. Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin, Romania", Cluj Napoca, p. 293-302. ⊕ Linii foarte intense.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 6

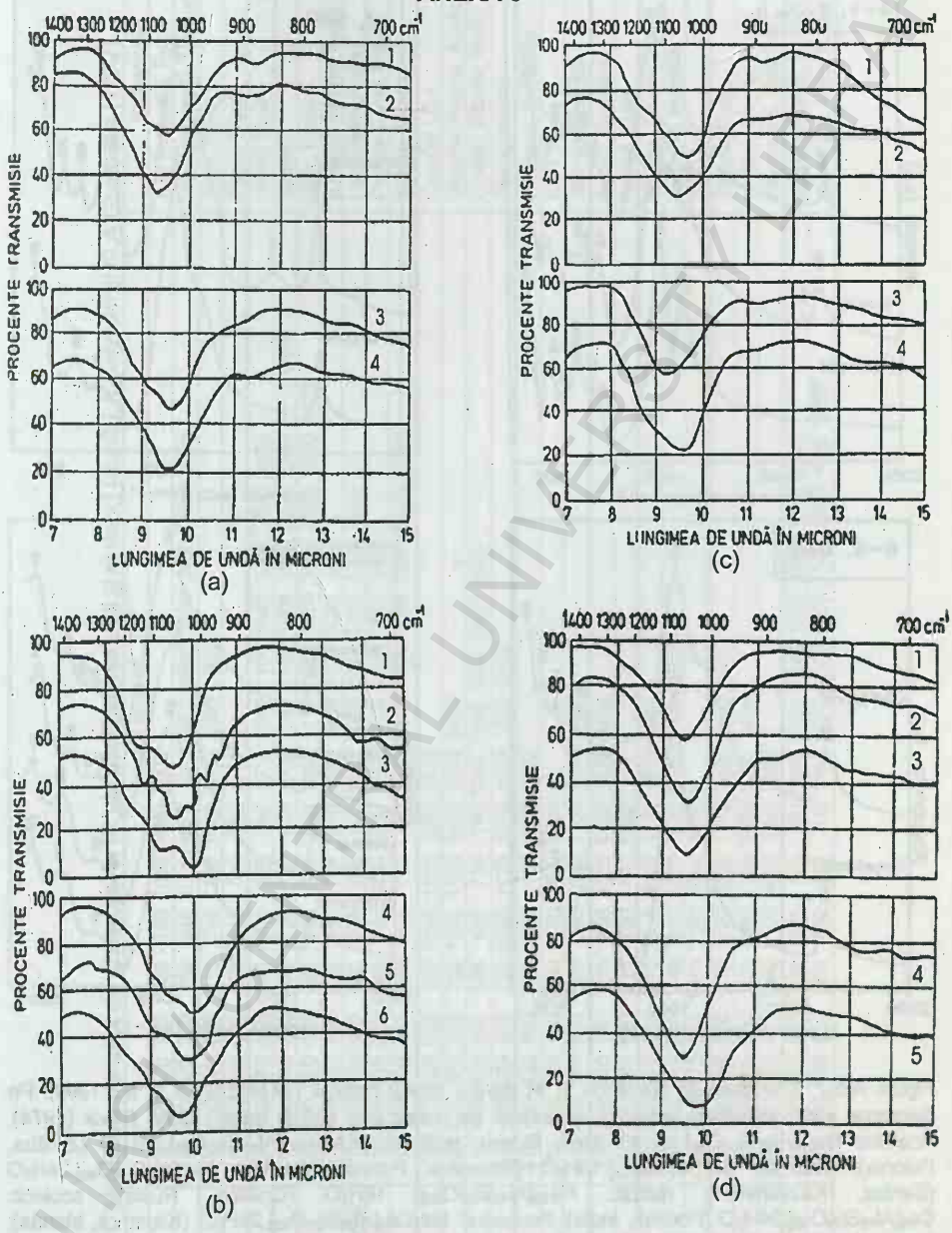


Figura A.6-1. Spectrele de absorbţie în IR pentru zeoliţii naturali: (**a**) 1-faujasit; 2-erionit; 3-chabazit; 4-levyn; (**b**) 1-natrolit; 2-scolecit; 3-mesolit; 4-thomsonit; 5-edingtonit; 6-gonardit; (**c**) 1-heulandit; 2-brewsterit; 3-stelerit; 4-stilbit; (**d**) 1-phillipsit; 2-analcim; 3-harmotom; 4-laumontit; 5-gismondin (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

BCU "VASILE GOLDIŞ" ARAD UNIVERSITY LIBRARY

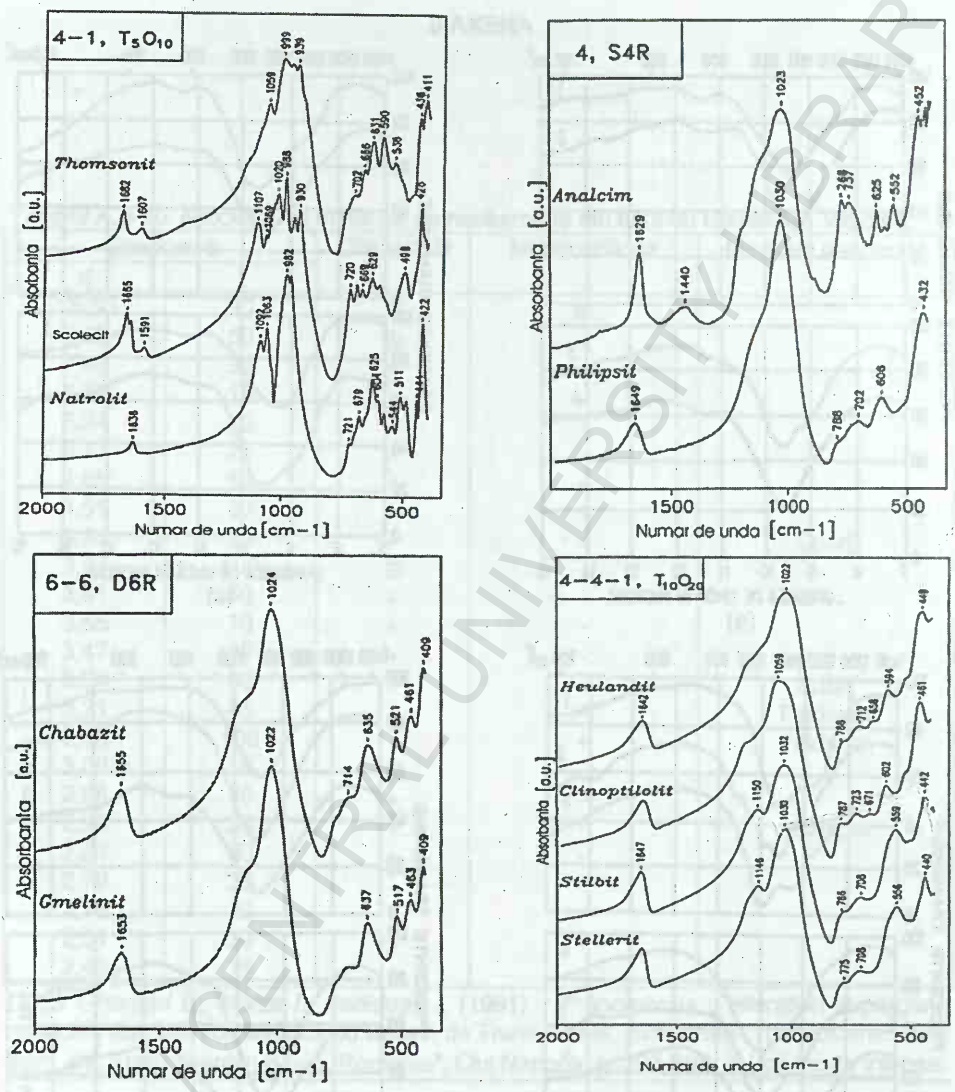


Figura A.6-2. Spectrele de absorbţie în IR pentru zeoliţii naturali (*W.Mozgawa et al., 1999*). Pe diagrame sunt prezentate unităţile secundare de construcţie (SBU) după *D.W. Breck* (1974). Analcim: $Na_{16}[Al_{16}Si_{32}O_{96}].16H_2O$ (Ural, Rusia); phillipsit: $(K,Na)_{10}$ $[Al_{10}Si_{22}O_{64}].24H_2O$ (Zarêba, Polonia); chabazit: $Ca_2[Al_4Si_8O_{24}].13H_2O$ (Strzegom, Polonia); gmelinit: $Na_8[Al_8Si_{16}O_{48}].24H_2O$ (Sanbaj, Kazakhstan); natrolit: $Na_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}]$. $16H_2O$ (Chibiny, Rusia); scolecit: $Ca_8[Al_{16}Si_{24}O_{80}].24H_2O$ (Poonah, India); thomsonit: $Na_4Ca_8[Al_{20}Si_{20}O_{80}].24H_2O$ (Kilpatrick, Irlanda); heulandit: $Ca_4[Al_8Si_{28}O_{72}].24H_2O$ (Rudna, Polonia); clinoptilolit: $(K_2,Na_2,Ca)_3[Al_6Si_{30}O_{72}].24H_2O$ (Oregon, USA); stilbit: $Ca_{16}[Al_8Si_{28}O_{72}].28H_2O$ (Poonah, India); stelerit: $Ca_4[Al_8Si_{28}O_{72}].28H_2O$ (Kliczka, Rusia). Aparatura – spectrometru Bio-Rad FTS-60; tehnica pastilării în KBr.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.6-1. Maximele benzilor de absorbţie în IR ale zeoliţilor naturali şi sintetici (după *I.A.Belytskii şi G.A.Golubova* (1972).

Zeolit	Număr de undă, cm^{-1}	Proveniența
Analcim	415 450 620 705 750 780 1050 1650 3600	r. H.Tunguska, Rusia
Wairakit	410 480 602 700 755 945 1000 1070 1635 1070 1635 3280 3460 3600 3660	Wairakei, Noua Zeelandă
Polucit	415 450 600 635 710 745 780 1050 1640 3580 3660	Tuva, Rusia
Leucit	415 440 525 550 615 645 730 840 1035	Pamir, Rusia
Natrolit	420 450 485 515 580 600 625 680 1010 1080 1100 1640 3200 3330 3540	Hibinî, Rusia
Scolecit	415 430 500 600 630 700 720 985 1000 1040 1105 1600 1670 3220 3330 3510 3590	Islanda
Mezolit	425 510 550 635 690 730 950 1000 1030 1110 1600 1670 3190 3260 3380 3520	Krîm, Rusia
Ca-thomsonit	415 440 550 595 640 680 720 1010 1080 1625 1700 3280 3450	p.Hidîm, Siberia, Rusia
Sr-,Mg-thomsonit	410 435 520 540 585 635 665 700 1010 1070 1625 1700 3300 3400	l-ov Taimîr, Rusia
Gonardit	410 435 515 550 590 635 1030 1080 1290 1080 1290 1695 3400	Puy-de-Dome, Franţa
Edingthonit	410 435 500 535 590 650 710 780 1030 1100 1560 1660 2930 3440 3580	Böhlet, Suedia
Chabazit	420 470 525 635 730 1050 1130 1650 3440	Oregon, USA
Gmelinit	420 470 525 635 730 1040 1120 1650 1670 3450	Victoria Flindres, Australia
Erionit	415 450 475 550 585 630 730 790 1065 1145 1650 3500 3650	r.Hidîm, Siberia, Rusia
Levin	415 465 525 635 730 1040 1120 1170 1650 1670 3450	Faröe, Islanda
Harmotom	410 440 535 700 750 1030 1160 1665 3430	Reinland, Germania
Phillipsit	415 435 620 730 1050 1150 1660 3500	Krîm, Rusia
Brewsterit	410 450 540 600 630 700 1040 1160 1640 3550	Strontian, Scoţia
Faujasit	410 480 520 580 730 790 1030 1150 1670 3430	Baden, Germania
Sodalit	410 440 445 670 715 720 740 1000	Kolskii, Rusia
Mordenit	415 455 575 630 710 810 1070 1235 1670 3500	r.Nidîm, Siberia, Rusia
Ferierit	435 465 570 710 740 800 1080 1230 1640 1660 3500	Hascovo, Bulgaria
Epistilbit	415 460 575 685 1070 1190 1640 3450	Islanda
Heulandit	410 465 535 600 670 720 1060 1170 1650 3400 3500	Siberia, Rusia
Stilbit	410 450 565 730 800 1050 1160 1650 3230 3450	r.Nidîm, Siberia, Rusia
Stelerit	410 440 560 720 1050 1160 1650 3260 3550	Sibirscoe 5, Zabaikal
Laumontit	410 430 495 535 565 625 770 960 1040 1100 1140 1650 3280 3400 3540	r.Nidîm, Siberia, Rusia
α-leonhardit	415 430 485 530 560 610 670 700 780 970 1060 1100 1140 1450 1680 3450	dep. Kurşî, Krîm, Rusia

Tabelul A.6-2. Datele analitice pentru probele de clinoptilolit şi heulandit tratate chimic.

Proba	Clinoptilolit – proba: SZ-65				Mordenit - proba: MZ-26			
	H_2SO_4 N	H_2SO_4 2N	H_2SO_4 5N	H_2SO_4 10N	H_2SO_4 1N	H_2SO_4 2N	H_2SO_4 5N	H_2SO_4 10N
[%]SiO_2	67,72	66,59	73,83	78,54	66,52	68,65	73,01	77,14
[%]Al_2O_3	12,18	11,80	8,18	3,87	14,06	9,52	6,48	5,37
[%]Fe_2O_3	0,59	0,28	0,31	0,25	0,60	0,79	0,35	-
[%]MgO	0,71	0,54	0,54	0,48	0,83	0,95	0,56	0,29
[%]CaO	1,06	0,90	0,77	0,69	2,95	2,05	1,39	1,15
[%]Na_2O	0,12	0,05	-	-	0,21	0,09	-	-
[%]K_2O	1,23	0,65	0,41	0,34	0,89	0,41	0,20	0,51
[%]Si	31,6548	31,1241	34,5081	36,7095	31,0914	32,0870	34,1248	36,0552
[%]Al	6,4456	6,2445	4,3288	2,0480	7,4405	5,0379	3,4292	2,8418
[%]Fe	0,4126	0,1958	0,2168	0,1748	0,4196	0,5525	0,2447	-
[%]Mg	0,4281	0,3256	0,3256	0,2894	0,5004	0,5728	0,3376	1,1748
[%]Ca	0,7575	0,6431	0,5502	0,4930	2,1080	1,4649	0,9932	0,8217
[%]Na	0,0890	0,0370	-	-	0,1557	0,0667	-	-
[%]K	1,0211	0,5395	0,3403	0,2822	0,7387	0,3404	0,1660	0,4233
Si/Al	4,9110	4,9842	7,9717	17,9245	4,1786	6,3691	9,9512	12,6874

Tratament chimic: soluţii de H_2SO_4; condiţii experimentale – v. *paragraful II.5-1.2.* Analist: *D. Bulgariu.*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.6-3. Principalele benzi de absorbţie în infraroşu ale zeoliţilor naturali.

Zeolit	Proba	Vibraţii ale TO_4; cm^{-1}			Vibraţii ale H_2O; cm^{-1}	
		ν_{asim}(T-O-T)	ν_{sim}(T-O-T)	δ(O-T-O)	ν(O-H)	δ(O-H)
ANALCIM	MZ-47	**1015**; 1065	635; 700; **765**; 780	425; **465**; 610	2910; **3450**; **3590**	**1655**; 1710
	SZ-11	**1020**	695; **750**; 785	410; **445**; 595; 615	2995; 3395; **3605**	**1715**
NATROLIT	MZ-6	**1025**; 1090; 1110	**685**; 700	415; **460**; **480**; 510	3215; **3340**; **3555**	**1650**
MESOLIT	MZ-35	950; **1010**; **1030**; 1125	**635**; 680; 725	**420**; 515; 560	**3200**; 3280; 3400; **3550**	1610; **1715** **1740**; 1805
CHABAZIT	MZ-51	**1035**; 1120	575; **620**; 715	425; **485**; 540;	3195; **3565**; 3710	**1680**
HEULANDIT	MZ-26	**1085**; 1140	**610**; 635; 675; 715	415; **460**	3415; **3550**; 3595	**1655**
	SZ-11	900; **1070**; 1095; 1155	**615**; 655; 680; 710	445; **460**; 535; 570	3405; **3440**; 3480; 3650	**1645**; 1675
LAUMONTIT	MZ-28	980; 1010; **1075**; 1180	655; **735**	**450**; 520; 595	3395; **3510**; 3560	**1665**
STILBIT	MZ-57	**1060**; **1150**	**570**; 690; 725	410; **440**	3215; **3475**; **3580**	**1650**
MORDENIT	MZ-54	**1080**; 1150; 1215	**590**; **635**; 750	-	**3550**	**1675**
	MZ-23	**1090**; 1240	**585**; **620**; 755	420; **450**	**3545**	**1680**
CLINOPTILOLIT	SZ-68	920; **1060**; **1075**; 1155	**610**; 670; 730; **800**	325; 365; 405; **470** 535; 560	3410; **3450**; **3475**; 3755	**1645**; 1660
	SZ-55	915; 1050; **1070**; **1170**	**620**; 635; **790**; 815	370; **475**; 530	3415; **3455**; **3475**; 3760	1565; **1655** 1680
	SZ-11	910; 1040; **1060**; **1105**	**610**; 680; 740; 790	345; 395; **465**; 530	3405; **3440**; **3465**; 3750	1585; **1645** 1675

Valorile marcate reprezintă maximele absolute iar valorile subliniate reprezintă maximele locale ale benzilor de absorbţie. Semnificaţiile notaţiilor şi procedeul experimental – *tabelul III.25, paragraful III.5-3.* Analist: *D.Bulgariu.*

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.6-4. Principalele benzi de absorbţie în infraroşu ale probelor de clinoptilolit şi heulandit tratate chimic.

Zeolit	Tratament	Vibraţii ale TO_4; cm^{-1}			Vibraţii ale H_2O; cm^{-1}	
		ν_{asim}(T-O-T)	ν_{asim}(T-O-T)	δ(T-O-T)	ν(O-H)	δ(O-H)
CLINOPTILOLIT Proba SZ-55	Iniţial	985; 1050; *1070*; 1170; 1225	**620**; 635; 735; 790; 815	530; **475**	3415; **3455**; **3475**; 3760	1565; **1655**; 1700
	H_2SO_4 1N	**1060**; 1140; 1205	**640**; 715; 820	**520**	3455; **3475**; 3750	**1660**; 1735
	H_2SO_4 2N	**1065**; 1130; 1165	**655**; 725; 840	**510**	**3470**; 3755	1675; 1720
	H_2SO_4 5N	**1080**; **1185**	**740**; 850	545; **505**	-	**1750** (?)
	H_2SO_4 10N	**1090**; **1175**	**720**; 845; 890	515; **460**	-	-
HEULANDIT Proba MZ-26	Iniţial	**1085**; 1140	**610**; 635; 675; 715	**465**	3415; **3550**; 3595	**1655**
	H_2SO_4 1N	**1080**	**610**; 675; 715	**465**	3450; **3530**; 3610	**1650**
	H_2SO_4 2N	**1075**	**615**; 670; 730	**450**	-	**1610**
	H_2SO_4 5N	**1185**	**635**; 690; 750	**485**	-	-
	H_2SO_4 5N	**1235**	**620**; 665; 725	**510**	-	-

Valorile marcate reprezintă maximele absolute, iar valorile subliniate reprezintă maximele locale ale benzilor de absorbţie. Detalii privind semnificaţiile notaţiilor şi procedeul experimental – v. *tabelul III.25, paragraful III.5-3.* Analist: *D.Bulgariu.*

Tabelul A.6-5. Determinarea clinoptilolitului din tufurile vulcanice prin spectroscopie de IR.

Nr. etalon	[%, grav.] clinoptilolit								
	Calculat	DRX	IR-metoda 2				IR-metoda 3			
			ν_{asim}(TO)	ν_{sim}(TO)	δ(TO)	$\delta(H_2O)$	ν_{asim}(TO)	ν_{sim}(TO)	δ(TO)	$\delta(H_2O)$
1	8,86	8,62	13,20	5,04	9,10	13,51	10,35	11,70	7,92	12,64
2	17,71	18,39	23,26	12,25	17,84	25,30	14,61	20,05	18,56	16,25
3	26,58	25,44	27,31	30,32	25,00	29,15	28,64	28,69	30,50	23,05
4	35,44	36,41	33,17	31,00	32,75	37,87	36,10	32,44	38,71	40,41
5	44,30	44,31	43,28	43,28	40,28	41,60	46,22	42,95	42,19	48,00
6	53,16	52,82	54,00	55,77	54,15	51,45	52,50	54,19	56,30	50,75
7	62,02	62,90	62,30	59,92	65,60	59,20	64,90	60,81	63,08	59,70
8	70,88	71,95	69,55	65,18	74,82	66,50	71,25	71,53	68,50	73,45
9	79,94	79,75	78,50	68,95	83,65	71,50	83,50	84,00	82,95	75,92

Notaţii şi condiţii de lucru - v. *tabelul A.6-4.*

Tabelul A.6-6. Determinarea clinoptilolitului din tufurile vulcanice prin spectroscopie de IR.

Vibraţia	Banda de absorbţie: Nr. undă; cm^{-1}		D		Ecuaţia de regresie	R^2
	Etalon	Referiţă	Etalon	Referinţă		
				METODA 2		
ν_{asim}(TO)	1080-1170	1040-1105	1,24	0,80-1,45	[%]Clp.= 0,9234.$[Clp]_e$ + 4,0589	0,9930
ν_{sim}(TO)	638	610-635	0,52	0,25-0,81	[%]Clp.= 0,9375.$[Clp]_e$ - 0,2322	0,9673
δ(OTO)	765	760-800	0,60	0,43-0,97	[%]Clp.= 1,0755.$[Clp]_e$ - 2,8461	0,9924
δ(H_2O)	1650	1630-1665	0,49	0,18-0,40	[%]Clp.= 08075.$[Clp]_e$ + 8,2350	0,9931
				METODA 3		
ν_{asim}(TO)	1080-1170	1040-1105	1,24	0,80-1,45	[%]Clp.= 1,0074.$[Clp]_e$ + 1,8534	0,9843
ν_{sim}(TO)	638	610-635	0,52	0,25-0,81	[%]Clp.= 0,9949.$[Clp]_e$ + 1,0565	0,9911
δ(OTO)	765	760-800	0,60	0,43-0,97	[%]Clp.= 1,0066.$[Clp]_e$ + 1,0659	0,9901
δ(H_2O)	1650	1630-1665	0,49	0,18-0,40	[%]Clp = 0,9547.$[Clp]_e$ + 2,1504	0,9792
DRX					[%]Clp.= 1,0093.$[Clp]_e$ - 0,2008	0,9992

DRX – determinări prin difracţie cu raze X.

Tabelul A.6-7. Determinarea heulanitului din tufurile vulcanice prin spectroscopie de IR.

Nr. etalon	[%] heulandit							
	calculat	DRX	IR-metoda 2			IR-metoda 3		
			ν_{asim}(TOT)	ν_{sim}(TOT)	δ(TOT)	ν_{asim}(TOT)	ν_{sim}(TOT)	δ(TOT)
1	1,97	2,03	2,16	5,05	0,85	3,50	1,66	2,90
2	3,94	2,23	5,83	6,70	2,02	4,85	5,05	3,35
3	5,91	4,39	7,40	4,18	2,70	8,20	7,38	9,10
4	7,88	6,58	8,50	5,60	3,55	9,65	9,65	7,65
5	9,85	10,28	9,80	9,92	13,68	10,32	12,35	8,55
6	11,82	13,00	14,85	11,00	10,72	11,10	13,52	12,49
7	13,79	15,02	17,72	11,65	17,83	12,40	15,25	17,25
8	15,76	14,81	19,31	13,10	14,95	13,85	18,40	14,62
9	17,97	17,64	16,75	14,50	15,40	15,80	19,17	15,54

BCU IAŞI - MINERAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.6-8. Determinarea heulanditului din tufurile vulcanice prin spectroscopie de IR.

Vibraţia	Banda de absorbţie: Nr.de undă; cm^{-1}		Banda de absorbţie: D		Ecuaţia de regresie	R^2
	Etalon	Referinţă	Etalon	Referinţă		
METODA 2						
ν_{asim}(TO)	1032-1040	1070-1080	0,98	0,74-1,37	[%]Heu. = 1,0533.$[Heu]_e$ + 0,9774	0,9145
ν_{sim}(TO)	580	610-615	0,82	0,45-1,18	[%]Heu. = 0,6492.$[Heu]_e$ + 2,6657	0,8708
δ(OTO)	720	690-725	0,48	0,28-0,63	[%]Heu. = 1,1252.$[Heu]_e$ – 2,0356	0,8240
METODA 3						
ν_{asim}(TO)	1032-1040	1070-1080	0,98	0,74-1,37	[%]Heu. = 0,7422.$[Heu]_e$ + 2,4041	0,9475
ν_{sim}(TO)	580	610-615	0,82	0,45-1,18	[%]Heu. = 0,8730.$[Heu]_e$ + 2,5127	0,8628
δ(OTO)	720	690-725	0,48	0,28-0,63	[%]Heu. = 0,8836.$[Heu]_e$ + 1,4337	0,8651
DRX					[%]Heu. = 1,0724.$[Heu]_e$ – 1,0385	0,9685

Notaţii şi detalii de lucru– v. *tabelul A.6-5.*

Tabelul A.6-9. Caracteristicile analitice ale metodelor utilizate la determinarea clinoptilolitului şi heulanditului din tufurile vulcanice.

Metoda \ Specificaţii			CLINOPTILOLIT: Tuf brut[a] L.D	CLINOPTILOLIT: Tuf brut[a] E_r	CLINOPTILOLIT: Concentrat[b] LD	CLINOPTILOLIT: Concentrat[b] E_r	HEULANDIT: Tuf brut[a] LD	HEULANDIT: Tuf brut[a] E_r	HEULANDIT: Concentrat[b] LD	HEULANDIT: Concentrat[b] E_r
DRX			0,75	7,00-18,45	$1,5.10^{-2}$	3,15-5,60	8,35	9,63-28	1,15	6,44-13,39
IR	IR-2	ν_{asim}(TO)	2,95	8,23-20,10	-	-	11,70	14,35-31,66	-	-
		ν_{sim}(TO)	3,20	4,55-13,95	-	-	9,15	10,28-23,49	-	-
		δ(TO)	6,19	6,00-19,72	-	-	13,00	18,10-33,89	-	-
		δ(H_2O)	4,70	11,63-28,60	-	-	-	-	-	-
	IR-3	ν_{asim}(TO)	1,35	5,81-14,79	0,75	4,58-8,37	4,85	6,42-25,59	2,15	5,94-15,10
		ν_{sim}(TO)	2,10	3,30-21,15		1,95-10,14	2,17	2,84-22,78		2,90-17,55
		δ(TO)	3,80	3,97-17,19		2,17-7,49	10,92	4,00-27,69		8,65-18,17
		δ(H_2O)	2,27	4,42-23,87		3,80-12,00	-	-	-	-

[a]Determinări directe pe probe de tuf. [b]Determinări pe concentratele mineralele separate din probele de tuf. L.D – limita de detecţie [%,grav.] – pentru analize cantitative; valori medii. E_r – eroarea relativă [%]. DRX – determinări prin difracţie cu raze X. IR – determinări prin spectroscopie de IR.

BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.6-10. Analiza cantitativă a clinoptilolitului şi heulanditului din tufurile vulcanice.

Matrice /probă	Nr. det	Clinoptilolit					Heulandit			
		DRX	Spectroscopie de IR				DRX	Spectroscopie de IR		
			ν_{asim}(TO)	ν_{sim}(TO)	δ(TO)	δ(H_2O)		ν_{asim}(TO)	ν_{sim}(TO)	δ(H_2O)
0,25	1	-	44,31	40,63	43,24	36,20	-	14,23	11,47	12,71
0,50	1	-	43,56	41,38	40,40	39,70	-	12,76	12,21	11,00
0,75	1	-	40,77	38,67	39,91	41,63	-	13,41	9,10	10,30
1 :1	1	41,50	39,68	36,20	42,75	39,17	13,50	10,85	7,30	12,57
	2	38,75	44,27	40,81	38,15	36,54	9,85	14,26	11,55	9,78
	3	39,25	34,59	35,19	40,68	40,71	5,50	6,72	9,84	4,60
	4	35,65	35,20	37,54	35,40	36,10	6,25	4,35	6,89	8,33
	5	40,10	42,90	34,76	39,50	43,85	12,50	15,40	7,65	11,29
	A	39,05 ± 3,1649	39,33 ± 5,8134	36,90 ± 3,2964	39,29 ± 3,9664	39,27 ± 4,4197	9,52± 4,7030	10,32 ± 6,4394	8,65 ± 2,4780	9,31 ± 4,0067
	$\overline{X}$	39,05	39,328	36,900	39,296	39,274	9,5200	10,316	8,646	9,314
	s	2,549	4,6927	2,6553	3,1950	3,5601	3,7883	5,1870	1,9961	3,2266
	S_m	1,140	2,0941	1,1874	1,4288	1,5921	1,6941	2,3196	0,8926	1,4429
1,25	1	-	39,26	38,21	37,37	40,65	-	10,92	7,25	6,88
1,50	1	-	36,97	36,12	36,96	38,92	-	9,61	9,06	6,50
2,00	1	-	36,15	35,55	38,71	40,15	-	12,20	5,97	6,97

Notaţii – v. *tabelul III.13, paragraful III.5-4.* DRX – determinări prin difracţie cu raze X. Valorile numerelor de undă la care au fost efectuate determinările în IR – *tabelele A.6-5* şi *A.6-7.* Determinările au fost efectuate cu un spectrofotometru Beckman model „IR.4".

ANEXA 7

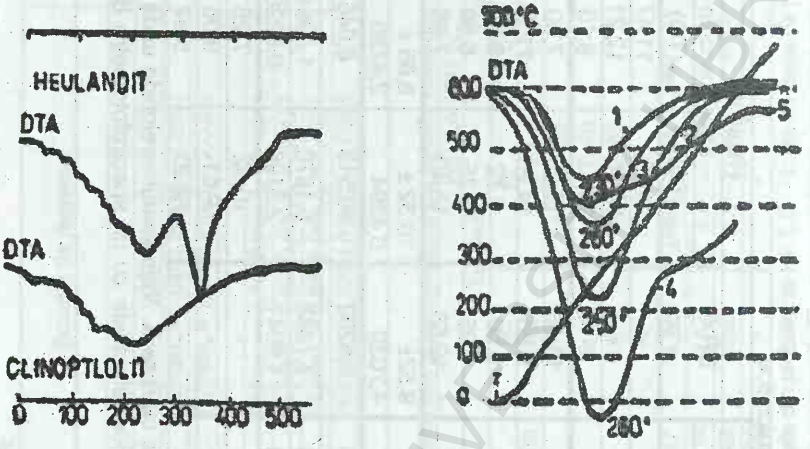


Figura A.7-1. Curbele termice pentru clinoptilolit şi heulandit din perimetrul Pâglişa (*M. Bengeanu et al., 1983*).

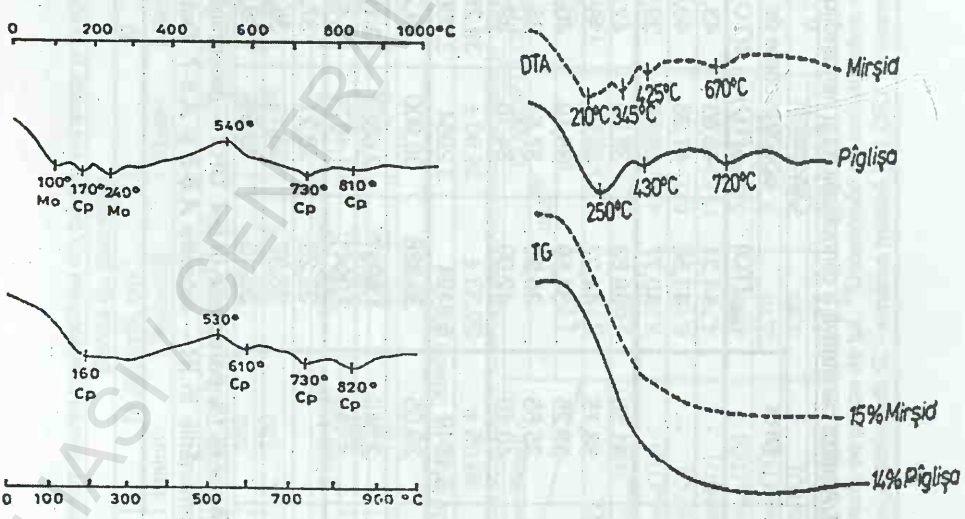


Figura A.7-2. (a) curbele termice pentru tuful de Pâglişa; (b) curbele termice pentru tufurile de Mirşid şi Pâglişa (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.7-1. Procesul de deshidratare a zeoliţilor naturali – date cinetice.

Zeolit	Etapa / Proba	Ordin de reacţie				Energia de activare; Kcal.mol^{-1}			
		I	II	III	IV	I	II	II	IV
Analcim	MZ-47	1,00-1,35	-	-	-	7,9799	-	-	-
	SZ-41	1,00-1,35	-	-	-	9,4263	-	-	-
Natrolit	MZ-6	0,25-0,30	-	-	-	6,2871	-	-	-
Mesolit	MZ-35	0,75		3,10	1,57	27,849		18,189	68,2371
Chabazit	MZ-51	1,65	2 – 3	-	-	3,7557	20,4236	-	-
Heulandit	MZ-26	0,35	2 – 3	-	-	2,3108	22,2106	-	-
		2,60				3,3384			
	MZ-19	0,85	2 - 3	-	-	2,1414	21,5532	-	-
		2,17				3,5538			
	SZ-11	0,60	1,75	2,35		1,9147	15,6900	20,4108	-
		2,25			-	4,3430			
	SZ-28	0,53	2 – 3	-	-	2,2093	17,2038	21,9637	-
		2,48				3,8755			
Laumontit	MZ-28	2	1,65	2 – 3	-	5,4166	8,5478	24,4832	-
Stilbit	MZ-57	0,50	2	2 – 3	-	4,2421	24,8207	69,4084	-
Mordenit	MZ-54	1,50-2,0	-	-	-	3,4813	-	-	-
	MZ-23	1,60	-	-	-	2,9043	-	-	-
Clinoptilolit	SZ-68	0,27	2 – 3	2 – 3	0	4,1970	39,5295	13,7963	34,4648
		1,15				4,1230			
	SZ-55	0,15	2 – 3	2 – 3	2-3	2,3712	48,1431	68,2116	83,8827
	SZ-11	0,15	2 – 3	1,20	2-3	3,1330	19,1471	17,2790	89,3755
		0,70				3,5725			
	SZ-28	0,22	2,2	0,70	2-3	3,2148	22,7372	19,1471	73,6428
		2,55				3,3256			

Prin cifre romane sunt indicate etapele procesului de deshidratare. Valorile ordinelor de reacţie şi energiilor de activare au fost determinate prin metoda Freeman-Carroll. Pentru prima etapă de deshidratare, în cazul probelor de heulandit şi clinoptilolit, cele două valori prezentate pentru ordinele de reacţie şi energiile de activare indică interferenţa dintre procesele de difuzie (primele valori) şi procesele de natură chimică (al doilea set de valori).

BCU CLUJ CENTRALA UNIVERSITARĂ

Tabelul A.7-2. Procesul de deshidratare a zeoliţilor naturali – rezultatele analizelor termice.

Zeolit	Etapa / Proba	ΔT [°C] (DTA)				T_{max} [°C] (DTA)			
		I	II	III	IV	I	II	II	IV
Analcim	MZ-47	305-510	-	-	-	415	-	-	-
	SZ-41	290-485	-	-	-	400	-	-	-
Natrolit	MZ-6	195-500	-	-	-	390	-	-	-
Mesolit	MZ-35	135 – 395		395-500	500-585	290	310	430	515
Chabazit	MZ-51	105-340	340-520	-	-	230	385	-	-
Heulandit	MZ-26	105-300	300-420	410-485	-	200	340	440	-
	MZ-19	100-305	305-420	420-500	-	215	345	450	-
	SZ-11	100-310	310-420	420-530	-	210	330	440	-
	SZ-28	105-300	300-435	435-520	-	225	350	465	-
Laumontit	MZ-28	100-190	200-390	390-545	-	140	265	453	-
Stilbit	MZ-57	105-265	265-410	420-540	-	230	290	465	-
Mordenit	MZ-54	100-405	-	-	-	175	-	-	-
	MZ-23	100-415	-	-	-	190	-	-	-
Clinoptilolit	SZ-68	105-250	250-390	390-490	490-610	225	310	448	520
	SZ-55	105-290	290-385	385-500	500-615	240	317	445	520
	SZ-11	100-225	225-380	380-470	470-610	200	275	420	505
	SZ-28	100-270	270-375	375-450	450-670	218	300	435	510

Prin cifre romane sunt indicate etapele procesului de deshidratare; valorile subliniate reprezintă maximele absolute ale temperaturilor efectelor termice determinate pe curbele DTA.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.7-3. Variaţia capacităţii de schimb cationic faţă de Cu^{2+} a clinoptilolitului şi heulanditului, în funcţie de temperatura de tratare a probelor.

Proba \ Temperatura		Capacitatea de schimb cationic faţă de Cu^{2+}, mechiv. / 100 g									
		25°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
Clp.	SZ-11	194,01	182,77	179,28	175,49	162,86	130,21	87,34	57,17	40,73	28,85
	SZ-55	201,08	194,38	191,48	186,25	176,65	166,32	108,75	97,20	69,48	40,11
Heu.	SZ-11	227,45	215,93	209,52	197,81	137,44	92,88	37,32	17,28	8,35	7,06

Probele de lucru: concentratele zeolitice cu: 95,22 % clinoptilolit – proba SZ-11; 98,62 % clinoptilolit – proba SZ-55 şi 93,25 % heulandit – proba SZ-11. Probele de zeoliţi cu o granulaţie de 0,045÷0,100 mm au fost transformate în forma Cu-zeolit prin tratare cu soluţie 0,1 N $CuSO_4$ (reactiv p.a.) şi apoi supuse unui tratament termic la temperaturi cuprinse între 100÷500°C (timp de 2 ore; derivatograf MOM Budapest, în atmosferă normală, cu viteza de încălzire de 8,5°C/min.). Capacitatea de schimb cationic a fazelor solide obţinute a fost determinată prin tratare cu soluţie 0,1 N de KNO_3 (reactiv p.a.). Modificările structurale au fost urmărite prin spectroscopie de IR, difracţie cu raze X şi studii microscopice (lupa binoculară şi secţiuni subţiri). *Procedeul experimental*: (1) determinarea capacităţii de schimb ionic - după *C.Han et al.* (*1984; 1993*); (2) analiza termică – *paragraful III.6-2.3*; (3) analiza spectrală în IR – *paragraful III.5-2*; (4) analiza prin difracţie cu raze X – *paragraful III.4-2.*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 8

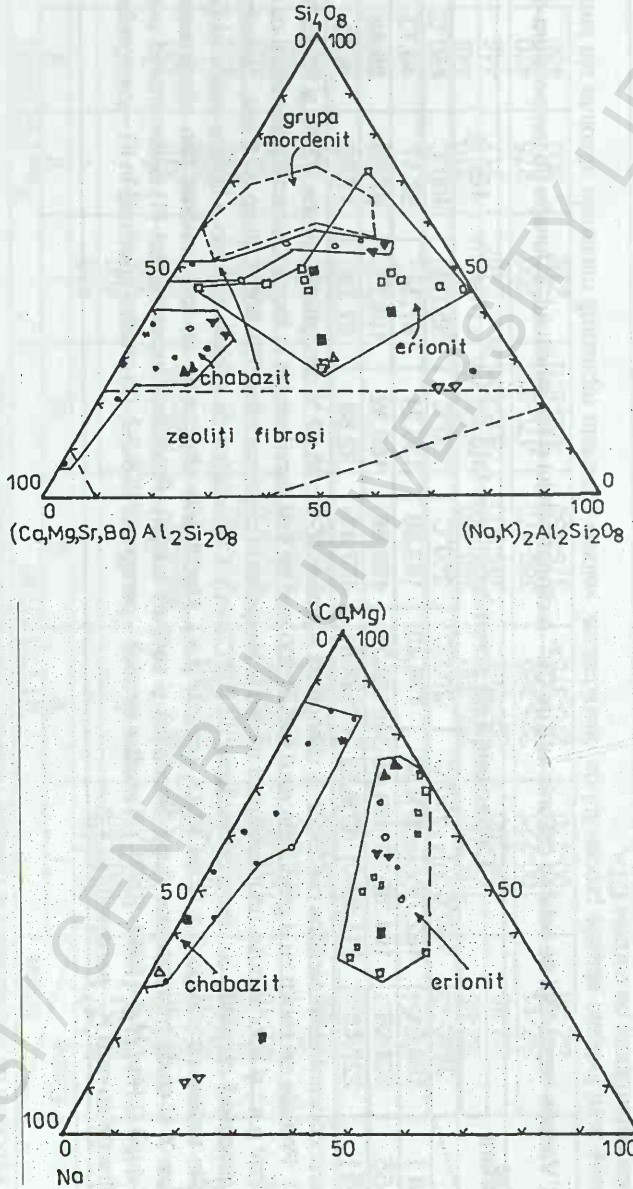
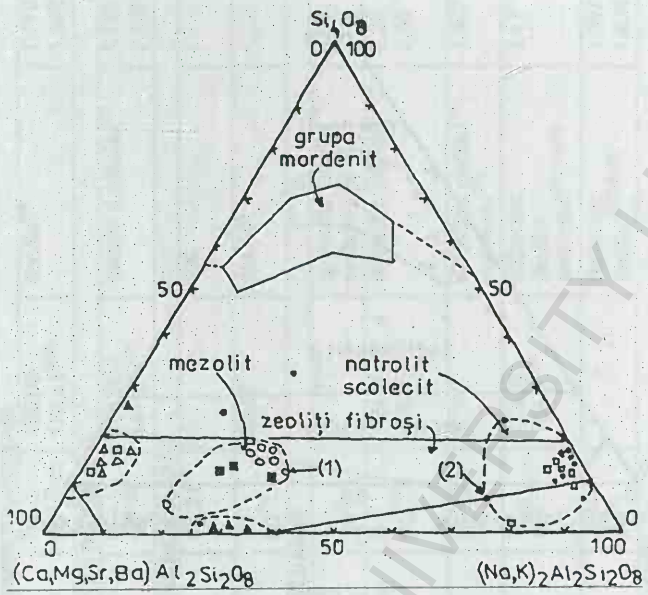


Figura A.8-1. Studiul comparativ al chimismului zeoliţilor din grupa chabazitului: (•) chabazit magmatic; (✳) chabazit: proba MZ-51; (O) chabazit autigen; (▪) erionit magmatic; (□) erionit autigen); (△) faujasit; (▲) gmelinit); (+) levyn; (▽) herschellit; (▼) offretit.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



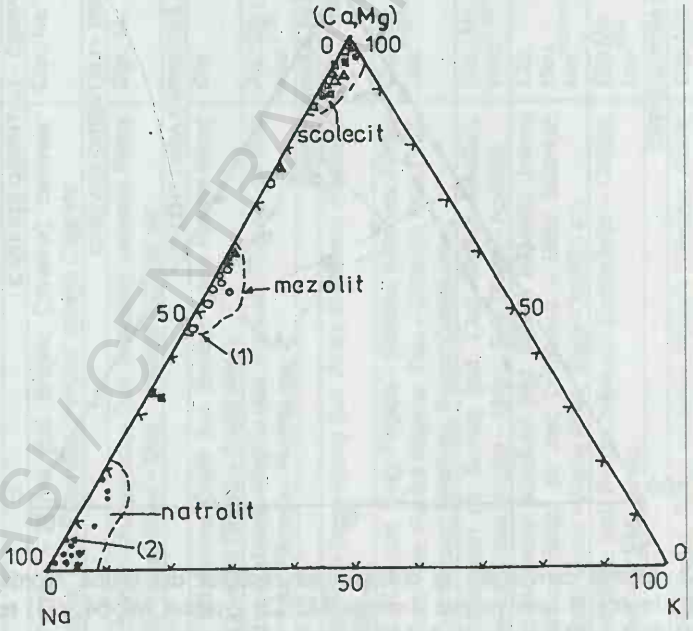


Figura A.8-2. Studiul comparativ al chimismului zeoliților din grupa natrolitului: (•) natrolit date proprii (1-proba MZ-35; 2-proba MZ-6); (✳) tetranatrolit; (▯) scolecit; (○) mesolit; (△) edingthonit; (▲) thomsonit; (▪) gonnardit.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

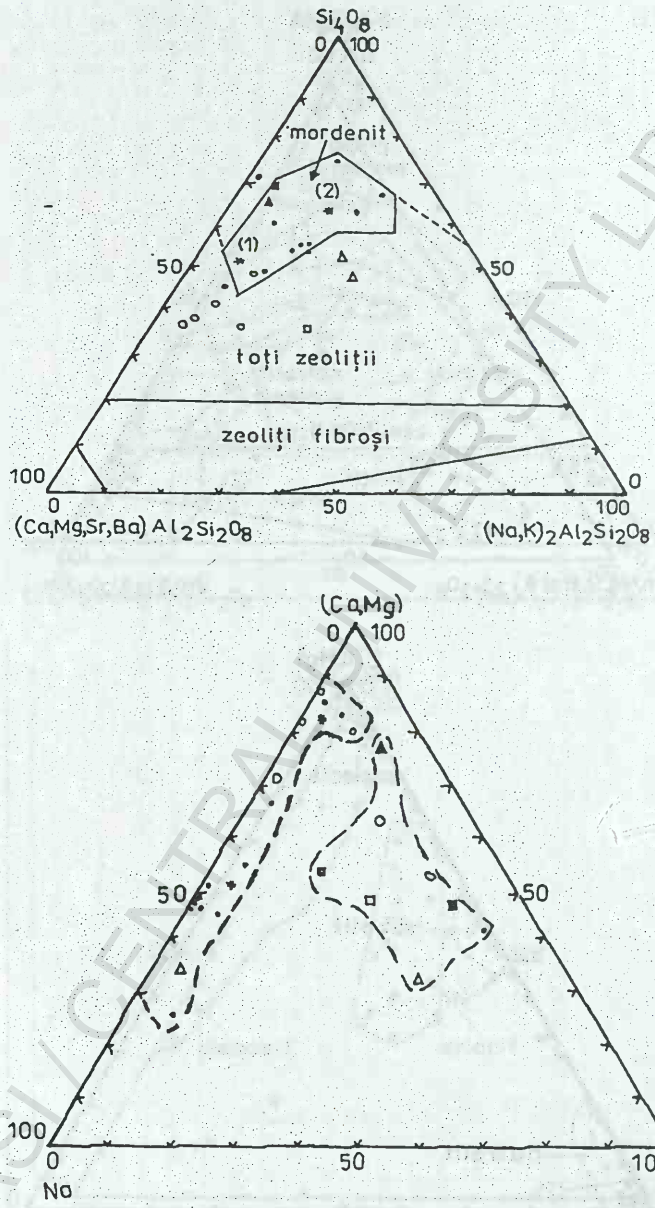


Figura A.8-3. Studiul comparativ al chimismului zeoliţilor din grupa mordenitului: (•) mordenit; (✳) mordenit date proprii: 1-proba MZ-23; 2-proba MZ-54; (O) epistilbit; (□) dachiardit; (▪) dachiardit formă sodică; (△) ferrierit; (▲) boggsit.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.8-1. Principalele ocurenţe de tufuri vulcanice de pe teritoriul României (după *V.Brana et al., 1986*; cu modificări).

Perimetrul; obiectivele	Observaţii				
	Zeoliţi	C.I.Z	C.T.S.C	T.P	G.s
CARPAŢII ORIENTALI – COMPARTIMENTUL PERŞANI					
Vârghiş – Perşani - Rupea (jud. Braşov; Covasna); carierele: Stejarul – Racoş; dealul Cornului; Perşani; Ioneşti; Caţa etc.	**Clp.**; Na.[1]	70 - 95[1;2]	160,00 - 178,41[1;2]	dacitic[14]	1,770 - 1,943[14]
CARPAŢII ORIENTALI – UNITATEA DE TARCĂU					
Câmpina – Slănic – Apostolache (jud. Prahova); carierele Piatra Verde–Slănic; Apostolache – Draj – Predeal – Săsari etc.	**Clp.**; Mo.[1]	0 – 95[1;2]	118,00 - 141,54[1;2]	dacitic; riodacitic[1]	1,750 - 2,320[14]
AVANT FOSA CARPATICĂ (ZONA DE MOLASĂ)					
Tg. Ocna – Mânăstirea Caşin (jud. Bacău): valea Haloşa Mare; dealul Părului; valea Zăbala – dealul Negru	**Clp**	0 - 21[2]	-	?	-
Nereju-Spulber-Andreiaşu-Reghiu (jud. Vrancea): Tohanii de Sus; Andreiaşu – Titila; Fărcaşa – Reghiu etc.	**An.**;Clp.; Heu.[1;2]	50 - 60[1]	39,30[1]	dacitic[1]	-
DEPRESIUNEA TRANSILVANIEI					
Măhăceni-Hădăreni-Ocna Mureş (jud. Alba): Măhăceni; Hădăreni; Ciugud; Oarda etc.	**Clp.**; Heu.[11]	0 – 36[2]	52 - 77[2]	riodacitic; dacitic[14]; andezitic[15]	-
Cluj Napoca – Dej (jud. Cluj): Pâglişa – Stoiana; carierele: Pârâul Piculesei; Valea Rea; Pârâul Peştera; Tioc – Corneşti; Podul Viei; Dealul Rotund; Condor; Nimălaşa; Pogor; Orman etc.	**Clp.**; Mo.; Heu. Lau.[1;2;6;15]	5 - 85[1;2]	139,00 - 153,00[1;2]	riodacitic; dacitic[1;5;6]	2,20 - 2,30[1;6]
Turda-Gherla-Beclean pe Someş (jud. Cluj; Bistriţa Năsăud): Căşeiu; carierele: Valea Moşilor – Urişor; Sub Tibaia – Apahida.	**Clp.**; Mo.; Heu.[1;2;6;15]	0 - 82[2]	171[2]	riodacitic; dacitic[14]; andezitic[15]	1,607[14]
Nimigea-Cepari-Josenii Bârgăului (jud. Bistriţa Năsăud): Josenii Bârgăului -Valea Sărăţii de Jos; Dumbrava – Băile Slătiniţei; Dumitra–Cepari; Mintiu – Valea Mare; Iliuşa–Codălău etc.	**Clp.** Heu. Mo[1;2;3;6;15]	35 – 82[1;2]	123,82 - 184,6[1;2]	riodacitic; dacitic; andezitic[1;2;3;6;15]	2,41[1]
Iliuşa – Dumbrăviţa (jud. Bistriţa Năsăud): Dumbrăviţa – Chiuza; carierele: „Pe Deal" , Mirşid etc.	**Clp.**Mo. Lau[1;2]	40 – 90[2]	-	riodacitic; dacitic[1;2;3;6;15]	1,697 - 1,838[14]
DEPRESIUNEA SILVANIEI					
Mirşid – Benesat (jud. Sălaj); carierele: Popeni; Bârsana; Aluniş; Benesat; Borla etc.	**Clp.**;Mo.; Lau[1;2]	0–95[2]	144,00 - 185,00[1]	riodacitic; dacitic[1;2;3;6;9;10;15]	2,600 - 2,657[14]
Bocşa – Chilioara (jud. Sălaj); carierele Guruslău; Măgura-Bocşa; Coşeiu; Dealul Ariţei – Chilioara etc.	**Clp.**[2]	0–18[2]	-	riodacitic; dacitic[1;2;3;6;9;10;15]	2,650 - 2,708[14]

BCU "LUCIAN BLAGA" CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

DEPRESIUNEA MARAMUREŞ					
Sighet – Bârsana - Botiz (jud. Maramureş); carierele: valea Stejarului – valea Izei; valea Morii – Bârsana; Văleni; Ocna Şugatag; Remeţi etc.	**Clp.**[1]	0–84[2]	130,40-138,90[2]	riodacitic; dacitic[1;2;4;6;14;15]	1,745-2,290[14]
DEPRESIUNEA BAIA MARE					
Valea Chioarului – Benesat (jud. Maramureş): valea Runcului; valea Farcaş; Curtuiuşul Mare; Coaste; Între Curmături etc.	Clp.; Heu. An[1;2;4; 16;17]	-	-	riodacitic; dacitic[1;2;4;16;17]	-
ALTE DEPRESIUNI MONTANE ADIACENTE BAZINULUI TRANSILVANIEI					
Depresiunea Vad-Borod: Topa de Criş; Borozel etc.	-	-	-	riodacitic; dacitic[9;10]	-
Depresiunea Zarand: Minişul de Sus - Valea Bîrzaviţei etc.	-	-	-	andezitic[7;8]	-
DEPRESIUNI INTRAMONTANE					
Depresiunea Caransebeş: Balta Sărată etc.	-	-	-	riodacitic[11]	-
Depresiunea Haţeg: formaţiunea Ciula - Denuş etc.	-	-	-	andezitic[7;8]	-
MUNŢII TRASCĂU					
Valea Hăşdate – Cheile Turzii; pârâul Richiş; pârâul Tur; Buru – valea Arieşului etc.	**Heu.**; Na; Ph	-	-	andezitic; andezitic[12]	-
DEPRESIUNEA GETICĂ					
Malul Alb-Dealul Mare-Govora (jud. Vâlcea): Dealul Mare; Ocnele Mari etc.	-	-	-	riolitic[1]	-
PLATFORMA MOLDOVENEASCĂ					
Hudeşti (jud. Botoşani): pârâul Harabagiu (Hudeşti); râul Prut (Bajura-Cuzlău) etc.	-	-	-	dacitic; andezitic[13;15	-
Buhoci-Racova-Tociloasa-Boteşti (jud. Bacău): Buhoci; Boteşti; Leca-Ungureni; Cleja; Drogu etc.	-	-	-	andezitic[1]	-

Referinţe: *[1]A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; [2]V.Brana et al., 1986; [3]I.Mârza şi I.Chintăoan, 1975; [4]V.Ghiurcă şi I.Mârza, 1991; [5]N.Meszaroş et al., 1991; [6]I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; [7]I.Bedelean et al., 1991; [8]N.Anastasiu, 1991; [9]I.Mureşan et al., 1986; [10]I.Mureşan, 1975; [11]L.Ghergari et al., 1991; [12]Em.Gandrabura, 1981; [13]L.Ionesi et al. ,1991; [14]G.Pârvu et al., 1977; [15]I.Mârza et al., 1991; [16]N.Pop et al. ,1991; [17]Gh.Damian et al., 1991.*

Notaţii: zeoliţi identificaţi – este evidenţiat zeolitul predominant; CIZ – conţinutul informativ de zeoliţi [%,grav.]; CTSC – capacitatea totală de schimb cationic [miliechivalenţi/100g tuf]; T.P – tip petrografic; G.s – greutatea specifică [g .cm^{-3}]; Clp – clinoptilolit; Heu – heulandit; Mo – mordenit; Na – natrolit; An – analcim; Lau – laumontit; Ph – phillipsit.

Tabelul A.8-2. Epocile vulcanoclastice de pe teritoriul României şi principalele depozite cineritice (*I.Mârza şi V.Voiculescu, 1991*).

Unitatea genetică	Unitatea geostructurală	Unitatea litostratigrafică	Prototip de piroclaste	Ocurenţe
OROGENUL CARPATIC ŞI EXTRACARPATIC				
A. EPOCA SUBHERCINICĂ				
MAGMATISM SUBSECVENT PRECOCE (Senonian)	Carpaţii Meridionali		Cinerite şi aglomerate riolitice	Poiana Ruscă
	Munţii Apuseni	Vlădeasa-Gilău	Tufite	Munţii Vlădeasa
		Munţii Metaliferi	Aglomerate cineritice riolitice	Munţii Gilău
				Munţii Trascău
B. EPOCA LARAMICĂ				
MAGMATISM SUBSECVENT EPIROGENETIC (BANATITIC) (Paleocen)	Munţii Apuseni	Munţii Vlădeasa	Ignimbrite Brecii riolitice	Platoul Vlădeasa
		Munţii Trascău	Aglomerate andezitice cuarţifere	V. Muntelui
C. EPOCA NEOALPINĂ				
MAGMATISM SUBSECVENT TARDIV (ANDIN) (Badenian – Panonian)	Carpaţii Orientali (Oaş)	*Ciclul I*: formaţiuni vulcanogen-sedimentare acide[a]	Cinerite riolitice	Munţii Oaş
		Ciclul II: formaţiuni vulcanogen-sedimentare acide[b]	Cinerite sideritice-gheiseritice	Hurta Certeze (Oaş)
	Munţii Gutâi	*Ciclul III*: formaţiunui vulcanogen-sedimentare acide[c]	Aglomerate şi cinerite andezitice argilizate	Munţii Gutâi
	Munţii Harghita		Brecii, aglomerate, lapilii şi cinerite andezitice	Munţii Harghita
MAGMATISM DE ZONĂ FIERBINTE (Pleistocen)	Carpaţii Orientali	Orizont superior vulcanoclastic	Brecii şi cinerite bazaltice	Munţii Perşani
MAGMATISM SUBSECVENT TARDIV (ARC INSULAR) (Badenian – Sarmaţian)	Munţii Apuseni	*Ciclul I*: conglomerate de Faţa Băii[d]	Tufite	Munţii Metaliferi
		Pietriş de Almaşu Mare[d]	Cinerite ignimbritice	
		Ciclul II: andezite de Barza-Scărâmb[e]	Aglomerate şi cinerite andezitice	

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VORLANDUL CARPATIC (CINERITE PIROCLASTICE FĂRĂ CENTRE DE ERUPŢIE PRECISE)[f]				
CONCENTRAT VULCANOCLASTIC TRANZITORIU (Buglovian)	Platforma Moldovenească		Cinerite riodacitice	Hudeşti
CONCENTRAT CONTINENTAL DE APĂ DULCE (Meoţian-Pleistocen)				Nuţasca-Ruseni
	Platforma Valahă		Cinerite andezitice	Dămaşa; Drăgăneşti-Olt; Crăciuneşti-Jiu
AVANT-FOSA CARPATICĂ (CINERITE PIROCLASTICE FĂRĂ CENTRE DE ERUPŢIE PRECISE)[f]				
CONCENTRAT MARIN VULCANOCLASTIC (Turonian)	Carpaţii Orientali	Flişul extern	Cinerite riolitice	V. Buzăului V. Teleajenului
(Oligocen)			Cinerite riodacitice bentonitizate	Vălenii de Munte; Prăjani; Breaza; V. Trotuşului;
(Badenian)		Molassa (tuf cu globigerine)	Cinerite riolitice zeolitizate	Slănic-Câmpina-Apostolache
			Cinerite riodacitice	Govora-Ocnele Mari
AREALUL DEPRESIONAR INTRACARPATIC				
A. EPOCA LARAMICĂ				
CONCENTRAT VULCANOCLASTIC CONTINENTAL (Paleocen)	Depresiunea Transilvaniei	Straturi de valea Nădăşului	Cinerite riodacitice argilizate	V. Iara Căpuş
B. EPOCA NEOALPINĂ				
CONCENTRAT VULCANOCLASTIC MARIN EPICONTINENTAL (Miocen inferior)	Depresiunile interne		Cinerite riodacitice	Bazinul Transilvaniei Depresiunea Maramureş

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

	Depresiuni Panoniene	Tuf cu globigerine	Cinerite riodacitice uneori zeolitizate	Bazinul Silvaniei Bazinul Şimleului Bazinul Haţeg Bazinul Petroşani Bazinul Caransebeş
	Depresiunea Maramureş			Turlug-Bătarci Coaş-Bechezoaia Coştiui-Bârsana
	Depresiunea Transilvaniei	Tuf de Dej		Ocna Dej; Chinteni; Pâglişa; Cepari; Vârghiş; Perşani
		Tuf de Borşa-Apahida	Cinerite dacitice uneori zeolitizate	Borşa-Apahida-Cojocna
CONCENTRAT VULCANOCLASTIC SALMASTRU (TRANZITORIU) (Volhinian inferior – Sarmaţian)	Depresiunea Transilvaniei	Tuf de Hădăreni	Cinerite dacitice, uneori bentonitizate	Hădăreni-Cojocna-Cara
		Tuf de Ghirş	Cinerite andezitice	Ghiriş-Ghiolţ-Viişoara
		Tuf de Sărmăşel		Sărmăşel-Colina Iris
		Tuf de Şincai		Şincai-Bazna-Sânpetru de Câmpie-Râciu
		Tuf de Bazna		Bazna
	Depresiuni Panoniene	Culoarul Mureşului	Cinerite andezitice bentonitizate Aglomerate andezitice	Gurasada-Ilia
		Bazinul Zarand		Minişu de Sus
		Bazinul Caransebeş		Rugi-Caransebeş
		Bazinul Borod	Cinerite riodacitice	Borod
CONCENTRAT CONTINENTAL DE APĂ DULCE (Ponţian)	Bazinul Baraolt		Cinerite andezitice	Filia-Racoş
MAGMATISM FINAL (Pleistocen)	Depresiuni panoniene		Cinerite şi aglomerate bazaltice	Lucareţ-Şanoviţa (Banat)

[a]Badenian-Sarmaţian inferior; [b]Sarmaţian mediu-Sarmaţian superior; [c]Panonian; [d]Badenian; [e]Sarmaţian; [f]Epoca neoalpină.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.8-3. Compoziţia chimică ([%,grav.] oxizi) a orizonturilor de tufuri vulcanice din „Complexul tufului de Dej" .

Probe		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	CO_2	H_2O	P.C	Σ
1	a	64,48-67,85	14,45-14,75	2,20-2,62	-	-	0,40-1,02	3,67-3,81	0,40-1,02	1,60-1,72	0,10-0,26	-	-	-	4,05-9,35	-
	b	67,44-69,99	12,14-13,04	1,17-1,40	-	-	0,64-1,17	2,60-4,60	0,64-1,17	1,47-1,90	0,04-0,17	-	-	-	5,66-12,54	-
	c	54,10-63,47	11,12-13,67	1,78-2,20	-	-	1,05-1,67	15,00-3,43	1,05-1,67	1,50-1,70	0,10-0,20	-	-	-	12,85-14,45	-
2		68,71	12,96	0,76	-	-	0,60	4,51	1,80	1,90	-	-	-	10,80	-	99,93
3	a	67,85	14,72	2,20	-	-	0,40	3,81	3,90	1,60	0,10	-	0,78	-	5,05	100,41
	b	69,56	12,14	1,40	-	-	1,17	2,0	3,10	1,90	0,14	-	0,97	-	8,14	101,12
	c	54,10	11,12	2,20	-	-	1,02	3,43	1,30	1,50	0,10	-	8,63	-	14,85	98,25
4	a	70,00	12,03	1,00	-	-	0,72	3,64	2,10	1,50	0,24	-	-	-	8,81	100,04
	b	68,99	11,34	1,17	-	-	1,30	5,05	2,70	1,50	0,30	-	-	-	7,70	100,05
	c	67,00	13,62	1,00	-	-	0,77	4,86	2,30	1,50	0,31	-	-	-	8,65	100,01
5		68,47	14,44	1,89	-	0,05	1,09	3,90	1,73	1,18	-	-	-	3,67	7,30	100,50
6	a	62,24	11,34	1,80	-	-	1,17	6,86	1,90	1,70	0,28	-	-	-	12,78	100.07
	b	67,31	12,11	1,60	-	-	0,75	3,18	2,90	1,90	-	-	-	-	10,00	99,75
	c	67,85	14,73	2,20	-	-	0,40	3,81	3,90	1,60	0,10	-	-	-	5,05	99,64
7	a	68,71	11,14	1,02	-	-	1,10	4,69	0,95	1,25	0,34	-	-	-	10,68	99,83
	b	65,08	13,28	2,40	-	-	1,40	3,53	2,05	1,85	0,46	-	-	-	9,82	99,82
	c	66,23	13,03	2,00	-	-	1,27	3,39	1,72	2,47	0,42	-	-	-	9,45	99,91
8		61,28	15,08	4,22	-	-	2,15	2,73	1,85	1,43	0,60	-	-	-	10,57	99,91
9	a	66,14	12,85	1,02	-	-	0,80	1,54	4,00	1,50	0,14	-	-	-	12,07	100,06
	b	66,20	13,16	0,35	-	-	0,92	1,85	3,40	1,40	0,38	-	-	-	12,39	100,05
10	a	74,88	12,97	1,57	0,05	0,02	0,36	2,28	3,30	2,61	0,18	0,03	-	1,55	-	99,99
	b	75,10	12,40	1,37	0,18	0,02	0,29	1,58	3,33	3,77	0,16	0,04	-	1,10	-	99,56
	c	74,20	12,79	1,86	-	0,32	1,15	3,85	0,96	2,16	0,38	0,08	-	2,06	-	100,00
	d	78,03	11,97	1,24	0,21	0,02	0,52	3,13	2,68	1,23	0,26	0,04	-	1,57	-	101,40
11		63,46	12,23	2,15	-	-	1,70	3,36	1,40	1,70	0,33	-	-	-	13,09	99,42

12	a	71,01	12,28	2,08	-	0,04	1,13	3,49	2,48	1,32	0,27	0,09	1,41	4,05	-	99,81
	b	66,95	10,46	2,56	-	0,03	2,61	2,77	0,86	0,42	0,08	0,11	2,28	9,95	-	99,08
	c	40,86	11,84	6,33	-	0,12	2,00	19,23	1,52	0,67	0,66	0,23	7,90	8,03	-	99,39
	d	60,93	12,19	1,97	-	0,09	1,37	8,46	0,75	0,99	0,50	0,14	3,33	8,45	-	99,17
13	a	67,10	12,81	1,91	-	0,06	1,27	3,54	0,83	1,65	0,17	0,11	2,47	8,41	-	100,93
	b	45,00	13,34	5,62	-	0,23	2,44	17,29	1,66	0,84	0,86	0,07	9,80	2,78	-	99,93
	c	66,21	14,59	2,43	-	0,05	0,61	5,41	2,78	0,69	0,38	0,05	1,72	4,24	-	99,16
	d	60,27	11,34	2,54	-	0,12	0,98	9,62	2,17	1,31	0,31	0,14	6,00	3,84	-	99,04
14	a	69,32	13,19	-	1,67	-	0,50	4,13	2,95	1,65	0,34	-	-	-	6,28	100,03
	b	68,36	12,59	-	1,22	-	0,67	3,36	2,70	1,70	0,28	-	-	-	9,01	98,89
	c	69,38	11,98	-	0,90	-	0,63	5,07	0,70	1,61	0,22	-	-	-	9,82	100,31
15	a	67,99	12,86	-	1,30	-	0,60	4,20	0,80	1,90	0,36	-	-	-	9,35	99,92
	b	67,74	13,36	-	0,92	-	0,80	4,02	0,59	1,84	0,26	-	-	-	10,51	100,04
	c	66,54	12,56	-	2,91	-	0,62	3,60	0,80	2,60	0,44	-	-	-	9,90	99,97
16	a	68,70	11,99	-	117	-	0,75	3,23	1,50	2,90	-	-	-	-	9,35	99,59
	b	67,33	13,77	-	1,42	-	0,80	4,48	1,70	1,10	-	-	-	-	9,00	99,60
	c	65,54	15,05	-	1,75	-	0,35	4,90	3,10	1,30	-	-	-	-	7,42	99,41
	d	68,50	12,23	-	1,12	-	1,20	4,09	1,40	2,90	-	-	-	-	10,49	101,93
17	a	66,80	12,23	-	1,10	-	0,35	3,99	1,80	1,70	0,26	-	-	-	11,35	99,79
	b	65,10	12,44	-	1,35	-	0,47	6,20	1,40	1,60	0,32	-	-	-	11,69	100,23
	c	67,45	12,10	-	1,52	-	1,70	2,34	0,70	1,80	0,32	-	-	-	11,20	99,96
	d	57,73	11,93	-	1,22	-	1,70	8,22	0,60	1,00	0,26	-	-	-	15,20	97,86
18	a	64,98	12,25	-	1,52	-	0,62	5,00	1,10	2,30	0,32	-	-	-	11,68	99,77
	b	69,86	11,53	-	0,82	-	0,50	3,78	0,90	1,80	0,22	-	-	-	10,59	100,00
	c	67,91	12,96	-	1,87	-	0,80	2,52	1,90	2,70	0,32	-	-	-	9,78	100,76
	d	56,20	9,72	-	1,42	-	0,65	13,16	1,10	1,60	0,26	-	-	-	15,96	100,07
19	a	69,32	13,19	-	1,67	-	0,50	4,13	2,95	1,65	0,34	-	-	-	6,23	99,98
	b	68,36	12,59	-	1,22	-	0,67	3,36	2,70	1,70	0,28	-	-	-	9,01	100,89

(1) tuf de Dej, Pâglişa-Stoiana-Dăbâca (jud. Cluj); (a) macroporos; (b) mediu-poros; (c) microporos (*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). **(2)** tuf de Dej, Pâglişa (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). **(3)** tuf de Dej, Pâglişa-Stoiana-Dăbâca: (a) macroporos; (b) mediu poros; (c) microporos (*M.Bengeanu et al., 1983*). **(4)** tuf de Dej, Măcicaş, dealul Bencului (Cluj Napoca): (a) microporos; (b) mediu poros; (c) macroporos

(*P.Răcătăianu et al., 1991*). (**5**) tuf de Dej, perimetrul Dej, localitatea Căşeiu (*F.Popescu şi H.Asvadurov, 1979*). (**6**) tuf de Dej, Pâglişa-Mirşid; (a) microporos; (b) mediu-poros; (c) macroporos (*P.Răcătăianu et al., 1991*). (**7**) tuf de Borşa-Apahida, Cojocna (jud. Cluj): (a) tuf dacitic, cristalovitroclastic, mediu granular – orizontul 1; (b) tuf dacitic, vitroclastic, fin granular – orizontul 1; (c) tuf dacitic, vitroclastic, fin granular – orizontul 2 (*L.Ghergari et al., 1991*). (**8**) orizont local de tuf, cuarţ-andezitic, vitroclastic mediu granular – orizontul 3, Cojocna (jud. Cluj) (*L.Ghergari et al., 1991*). (**9**) tuf de Sărmăşel, Colina Iris (Cluj Napoca): (a) tuf vitroclastic mediu granular; (b) tuf fin granular (*N.Meszaroş et al., 1991*). (**10**) tuf de Dej, Măgura Ciceului (jud. Bistriţa-Năsăud): (a) şi (b) ignimbrite; (c) şi (d) tufuri de cădere; [%]sulf: (a) 0,19; (b) 0,17; (c) 0,19; (d) 0,14 (*I.Seghedi şi Al.Szakacs, 1991*). (**11**) tuf de Dej, Piatra Mocod (jud. Bistriţa Năsăud) (*L.Gagea şi P. Maior, 1991*). (**12**) tuf de Dej, Susenii Bârgăului: (a) tuf riodacitic cristalovitroclastic; (b) tuf riodacitic vitrocristaloclastic; (c) tuf andezitic vitrocristaloclastic; (d) tuf andezitic vitroclastic; Fe_2O_3 – reprezintă Fe-total; H_2O – apa totală; (a) H_2O^+: 2,25 %; (b) H_2O^+: 6,06 %; (c) H_2O^+: 6,46 %; (d): H_2O^+: 4,28 % (*I.Mârza şi I.Chintăoan, 1975*). (**13**) tuf de Dej, Cepari (jud. Bistriţa-Năsăud): (a) tuf riodacitic cristalovitroclastic; (b) tuf andezitic cristalovitroclastic; (c) tuf andezitic vitrocristaloclastic; (d) tuf andezitic vitroclastic; Fe_2O_3 – reprezintă Fe-total; H_2O – apa totală; (a) H_2O^+: 4,20 %; (b) H_2O^+: 0,93 %; (c) H_2O^+: 1,77 %; (d): H_2O^+: 1,26 % (*I.Mârza şi I.Chintăoan, 1975*). (**14**) tuf de Dej, Bistriţa-Bârgaie: (a) şi (b) tuf vitrocristaloclastic; (c) tuf cristaloclastic (*I.Mârza et al., 1991*). (**15**) tuf de Dej, perimetrul Ciceu: (a) tuf vitroclastic; (b) tuf vitrocristaloclastic; (c) tuf cristaloclastic; FeO – reprezintă Fe-total (*I.Mârza et al., 1991*). (**16**) tuf de Dej, Dumbrăviţa (jud. Bistriţa-Năsăud): (a) şi (d) tufuri vitrocristaloclastice; (b) şi (c) tufuri vitroclastice; FeO – reprezintă Fe-total (*I.Mârza et al., 1991*). (**17**) tuf de Dej, Nimigea (jud. Bistriţa-Năsăud); (a) şi (c) tufuri vitroclastice; (b) şi (d) tufuri vitrocristaloclastice; FeO – reprezintă Fe-total (*I. Mârza et al., 1991*). (**18**) tuf de Dej, Cepari (jud. Bistriţa Năsăud): (a) şi (d) tufuri vitroclastice (b) şi (c) tufuri vitrocristaloclastice; FeO – reprezintă Fe-total (*I.Mârza et al., 1991*). (**19**) tuf de Dej, Colibiţa (jud. Bistriţa-Năsăud); (a) tuf vitroclastic; (b) tuf vitrocristaloclastic; FeO – reprezintă Fe-total (*I.Mârza et a., 1991*).

Tabelul A.8-4. Compoziţia chimică ([%] oxizi) a unor tufuri vulcanice din România (după diverşi autori).

Proba		SiO_2	Al_2O3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	CO_2	S	H_2O^+	H_2O^-	P.C	Σ
1	a	71,88	14,50	0,78	1,90	0,09	1,77	0,30	0,20	3,58	0,30	0,13	-	0,63	3,61	-	4,24	99,67
	b	69,89	20,49	0,12	0,65	0,08	0,60	0,38	0,30	3,45	0,49	0,12	0,09	0,08	2,91	0,24	3,38	99,84
	c	71,64	13,19	1,82	2,29	0,06	1,40	1,48	1,25	2,67	0,13	0,06	1,53	0,08	1,95	0,17	5,79	99,73
2	a	65,90	15,37	5,04	0,76	0,06	1,11	2,27	1,97	3,65	0,31	-	-	-	-	-	-	96,44
	b	69,10	14,00	2,21	2,50	0,10	1,86	0,34	3,76	2,27	0,45	0,03	-	0,35	0,37	1,68	2,40	99,02
3		72,90	10,98	1,12	1,15	0,06	0,55	3,22	0,96	4,89	0,32	0,04	0,81	0,08	2,24	0,30	3,43	99,62
4		68,82	12,36	0,78	0,49	0,05	1,12	2,11	2,07	2,24	0,08	-	1,56	0,12	0,60	4,08	11,76	99,88
5	a	71,93	11,53	2,39	-	0,02	-	1,68	-	-	0,29	0,18	-	-	-	-	6,71	94,73
	b	69,38	12,66	2,39	-	0,06	0,30	2,24	-	-	0,29	0,24	-	-	-	-	6,23	93,79
	c	71,30	12,21	2,07	-	0,07	0,16	2,48	-	-	0,20	0,15	-	-	-	-	6,33	94,97
	d	69,04	14,04	2,19	-	0,05	0,10	2,80	-	-	0,29	0,21	-	-	-	-	5,01	93,73
6	a	64,60	14,23	3,79	-	0,04	0,20	3,08	-	-	0,26	0,23	-	-	-	-	7,56	93,99
	b	62,13	13,28	3,79	-	0,06	-	7,01	-	-	0,40	0,20	-	-	-	-	7,18	94,05
	c	68,91	14,41	1,91	-	0,04	-	2,94	-	-	0,29	0,19	-	-	-	-	4,83	93,60
7	a	73,15	14,15	0,93	1,77	-	0,35	1,47	3,66	3,58	-	-	-	0,37	0,57	-	-	100
	b	70,31	15,87	1,27	1,16	-	0,78	2,61	2,71	2,13	-	-	-	0,08	3,08	-	-	100
	c	61,48	17,48	2,03	0,19	-	2,52	2,06	2,35	0,76	-	-	-	-	11,73	-	-	100,6
	d	72,35	12,26	1,23	0,23	-	1,16	1,92	3,72	1,43	-	-	-	-	5,70	-	-	100
	e	63,91	17,44	0,80	0,29	-	2,10	2,49	2,60	1,06	-	-	-	-	9,31	-	-	100
	f	68,81	12,23	1,16	0,24	-	1,20	2,24	3,22	1,45	-	-	-	-	9,45	-	-	100
8		74,21	13,17	1,20	-	-	0,10	1,49	5,32	-	-	-	-	-	0,32	3,86	-	99,67
9	a	79,94	10,29	1,12	0,41	0,01	0,46	1,95	1,58	2,19	0,15	0,09	0,95	-	3,91	3,96	-	100,10
	b	72,02	9,87	1,06	0,41	0,01	0,75	2,39	1,29	1,65	0,12	0,09	1,16	-	4,46	4,56	-	99,84
	c	68,73	13,25	1,55	0,56	0,02	0,74	3,46	2,76	1,77	0,17	0,12	2,47	-	1,23	3,51	-	100,34
10		69,39	11,75	1,03	0,46	0,03	0,77	2,22	1,77	2,49	0,12	0,10	1,26	-	4,87	3,88	-	100,14
11		68,04	11,37	0,72	0,32	0,00	0,91	2,52	0,35	3,19	0,14	0,28	1,91	-	5,08	5,76	-	100,59
12		66,58	11,24	1,73	0,39	0,05	0,99	2,08	2,05	2,87	0,21	0,41	1,31	-	4,62	5,68	-	100,14

13		66,55	11,77	1,11	0,69	0,05	0,94	2,63	1,85	2,90	0,19	0,45	1,57	-	5,04	4,25	-	99,99
14		68,35	9,88	1,35	0,36	0,10	0,64	2,09	0,92	4,75	0,17	0,22	1,41	-	4,09	4,91	-	99,24
15		63,95	12,22	1,36	0,24	-	1,22	4,53	1,02	-	0,20	-	-	-	2,34	-	-	87,08
16		67,88	7,20	2,95	0,78	0,04	1,02	3,71	1,72	-	-	-	-	-	2,89	-	-	88,19
17		69,12	12,43	0,90	-	-	0,82	3,36	0,45	2,80	0,18	-	-	-	-	-	10,00	100,25
18		69,32	12,87	1,40	-	-	0,77	2,75	1,70	3,70	0,08	-	-	-	-	-	7,65	100,90
19		68,12-66,55	11,77-12,82	0,67-1,06	-	-	0,55-0,82	3,36-4,82	0,40-0,60	2,20-3,52	0,18-0,24	-	-	-	-	-	8,40-10,61	-
20	a	67,18	11,67	0,78	-	-	1,06	3,35	0,34	3,30	0,21	-	-	-	-	-	12,08	99,97
	b	68,86	12,50	0,86	-	-	0,62	2,92	0,45	3,05	0,10	-	-	-	-	-	11,22	100,58
	c	68,09	11,71	0,72	-	-	0,40	2,34	2,00	3,60	0,18	-	-	-	-	-	11,18	100,22
21		70,06	12,19	0,76	-	-	0,52	3,25	1,20	3,56	0,18	-	-	-	-	-	8,28	100,00
22	a	68,78	12,02	1,08	-	-	0,55	4,13	0,60	3,20	0,10	0,03	-	-	-	-	9,30	99,82
	b	68,87	12,31	1,20	-	-	0,70	3,36	0,80	3,30	0,32	-	-	-	-	-	9,12	99,98
	c	69,39	12,67	1,40	-	-	0,77	2,73	1,70	3,70	0,40	-	-	-	-	-	7,65	100,34
23		68,12-70,06	12,19-12,43	0,76-0,90	-	-	0,52-0,82	0,36-3,25	0,40-1,20	2,20-3,56	0,18-0,20	-	-	-	-	-	8,28-11,32	-
24		72,24	12,42	0,79	-	-	0,66	2,43	1,32	3,40	0,22	-	-	-	-	-	6,25	99,73
25	a	69,43	11,00	1,03	-	0,04	0,91	2,66	0,29	3,25	0,11	-	-	-	3,80	7,62	-	100,14
	b	67,62	11,56	1,09	-	0,04	0,97	2,81	0,31	3,46	0,12	-	-	-	4,01	8,01	-	100,00
26		68,87	12,31	1,20	-	-	0,70	3,36	0,80	3,30	0,32	-	-	-	-	-	9,12	99,98
27		69,32	12,87	1,40	-	-	0,77	2,75	1,70	3,70	0,08	-	0,66	-	-	-	7,65	100,9
28	a	71,41	12,44	0,93	0,59	0,05	0,62	1,39	2,55	3,08	0,09	0,40	-	0,44	-	-	6,32	100,31
	b	71,35	12,36	1,43	0,66	0,04	0,74	1,39	2,20	2,84	0,17	0,28	-	0,32	-	-	6,68	100,28
29	a	71,34	12,67	1,22	0,71	0,05	0,35	1,56	2,02	3,17	0,09	0,17	-	0,91	-	-	6,05	100,38
	b	70,52	13,26	0,74	0,68	0,03	0,56	1,32	2,39	3,00	0,19	0,15	-	0,43	-	-	6,95	100,24
	c	70,31	12,62	0,85	0,53	0,04	0,45	1,27	2,41	2,60	0,21	0,24	-	0,42	-	-	7,39	99,59
	d	70,26	12,56	1,26	0,47	0,02	0,60	1,25	2,75	2,59	0,12	0,27	-	0,47	-	-	8,05	100,36
30		70,22	13,79	1,00	0,56	0,02	1,13	2,61	2,44	2,95	0,29	0,34	-	0,34	-	-	5,40	100,32
31		70,22	12,85	1,06	0,44	0,04	0,64	1,80	1,73	2,96	0,20	0,09	-	0,23	-	-	7,64	99,91
32		70,09	12,36	1,22	0,69	0,04	0,50	1,40	2,55	3,33	0,28	0,28	-	0,94	-	-	6,62	100,31
33		69,79	12,53	1,27	0,43	0,04	0,98	1,37	2,24	3,35	0,22	0,23	-	0,22	-	-	7,72	100,39

34	a	69,46	12,86	1,28	0,64	0,04	0,88	1,57	2,48	3,11	0,18	0,21	-	0,91	-	-	6,81	100,43
	b	68,58	13,04	1,49	0,53	0,04	0,52	1,46	2,46	2,97	0,25	0,28	-	1,11	-	-	7,69	100,42
35		68,50	13,15	0,70	0,67	0,04	0,97	2,03	2,41	2,04	0,18	0,54	-	0,16	-	-	8,59	99,98
36		67,36	15,54	1,73	0,41	urme	0,98	1,37	1,96	1,90	0,26	0,12	-	0,53	-	-	8,47	100,63
37	a	64,20	12,04	3,12	0,33	0,05	0,22	1,55	1,96	-	0,56	-	-	-	4,38	-	-	88,41
	b	71,02	13,67	2,95	0,79	0,06	0,66	1,05	0,35	-	0,12	-	-	-	2,17	-	-	92,84
	c	68,92	10,60	2,35	-	-	2,58	3,65	1,45	-	-	-	-	-	9,66	-	-	99,21
38	a	60,70	19,73	2,85	-	-	2,20	1,68	4,00	0,85	0,44	-	-	-	-	-	8,05	100,5
	b	59,52	21,26	2,60	-	-	2,60	1,82	3,00	0,20	0,26	-	-	-	-	-	8,90	100,16
	c	59,65	21,20	3,10	-	-	2,50	1,82	3,20	0,30	0,36	-	-	-	-	-	7,95	100,08
	d	60,02	21,29	4,80	-	-	2,00	1,75	2,65	0,15	0,20	-	-	-	-	-	7,31	100,17
39	a	67,38	11,43	1,84	1,58	-	1,71	3,05	0,43	2,10	-	0,06	-	-	-	-	10,63	99,92
	b	68,10	11,80	0,95	-	0,04	1,34	2,44	0,39	3,35	0,15	-	-	-	7,46	3,90	-	100,00
	c	66,77	12,37	0,99	-	0,04	1,40	2,54	0,41	3,49	0,16	-	-	-	7,77	4,06	-	100,12
40	a	66,99	12,10	1,03	-	0,04	1,10	3,50	0,28	2,51	0,11	-	-	-	8,49	3,48	-	99,63
	b	65,60	10,92	2,39	-	-	1,58	3,75	0,81	2,06	-	-	-	-	-	-	9,51	93,62
	c	63,99	11,60	1,63	-	-	0,15	3,80	1,84	-	-	-	-	-	-	-	-	83,01
	d	71,35	12,05	1,79	-	-	0,40	4,80	4,93	-	-	-	-	-	-	8,17	-	102,49
41	a	50,72	19,64	4,05	4,78	0,21	4,05	3,12	3,82	4,65	0,71	0,13	-	-	2,71	1,07	-	99,66
	b	51,33	18,38	3,76	4,02	0,15	3,17	2,74	7,79	1,85	0,68	nd	-	-	4,75	1,35	-	99,97
	c	53,18	15,96	3,02	6,75	0,29	4,13	4,21	4,35	0,85	0,93	nd	1,44	-	3,59	0,94	-	99,64
	d	50,09	17,33	2,24	6,32	0,36	4,57	4,49	4,61	1,20	0,81	nd	1,68	-	4,31	1,52	-	99,53
	e	71,91	11,04	2,92	0,90	0,03	0,09	1,14	1,18	6,41	0,28	0,59	-	-	1,61	1,39	-	99,49
	f	71,84	11,82	2,93	1,03	0,03	1,40	3,02	1,53	3,44	0,27	Nd	-	-	1,52	1,25	-	100,08
	g	73,11	14,00	1,76	1,27	0,05	0,12	0,39	3,04	5,75	0,10	nd	-	-	0,10	0,29	-	100,04

DEPRESIUNEA BAIA MARE. (**1**) Cavnic; mai conţin SO_3: (1-b) 0,06% şi (1-c) 0,05% (*N.Pop et al., 1991*). (**2**) Oaş (*N.Pop et al., 1991*). (**3**) Ilba, galeria Purcăreţ ml. 435 (*N.Pop et al., 1991*). (**4**) Bârsana (*N.Pop et al., 1991*). (**5**) Valea Chioarului, Valea Runcului (*V.Ghiurcă şi I. Mârza, 1991*). (**6**) Curtuiuşu Mare, Valea Farcaş (6-a) şi Între Curmături (6-b şi 6-c) (*V.Ghiurcă şi I.Mârza, 1991*). (**7**): (7-a) Valea Bancului, comuna Valea Chioarului; riodacit; (7-b) dealul Druşa Mare, sat Druşa, riodacit; (7-c) mina Valea Chioarului, front preabataj 451, orizont 291; bentonit; (7-d) mina Valea Chioarului, front preabataj 452, orizont 291, riodacit slab argilizat; (7-e) mina Valea

Chioarului, front abataj 6, felia 1, panoul 2, riodacit intens argilizat; (7-f) mina Valea Chioarului, breşa din abatajul 1115, felia 1, panoul 2, riolit intens argilizat (*I.Kalmar,1975*). **(8)** Oraşul Nou, perlit (*V.Brana et al., 1986*). DEPRESIUNEA ŞIMLEU. **(9)** Benesat; tufuri vitrocristaloclastice; (1-a) şi (1-b) riolitice, (1-c) riodacitic (*I.Mureşan, 1975*). **(10)** Chilioara; tuf vitrocristaloclastic, riodacitic (*I.Mureşan, 1975*). **(11)** Bandon; tuf vitrocristaloclastic, riodacitic (*I.Mureşan, 1975*). **(12)** Bocşa, tuf vitrocristaloclastic, riodacitic (*I.Mureşan, 1975*). **(13)** Guruslău, valea Florilor; tuf vitrocristaloclastic, riodacitic (*I.Mureşan, 1975*). **(14)** Borla, tuf vitrocristaloclastic, riodacitic (*I.Mureşan, 1975*). **(15)** Mirşid-Benesat, tuf zeolitic (*V.Brana et al., 1986*). **(16)** Bocşa-Chiloara, tuf zeolitic (*V.Brana et al., 1986*). **(17)** Mirşid, tuf zeolitic (*M.Bengeanu et al., 1983*). **(18)** Mirşid-Ortelec, valea Pomilor, tuf zeolitic (*M.Bengeanu et al., 1983*). **(19)** Mirşid, tuf zeolitic (*A. Bărbat şi Al.Marton, 1989*). **(20)** Mirşid, tufuri zeolitice (*I.Roman et al., 1983*). **(21)** jud Sălaj, tuf zeolitic (*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). **(22)** Mirşid-Ortelec, valea Pomilor, tufuri zeolitice (*A.Bărbat et al., 1991*). **(23)** Mirşid, tuf zeolitic (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984*). **(24)** Mirşid, tuf zeolitic (*M.Tîrşu et al., 1991*). **(25)** Mirşid, adâncimea de prelevare: 8,00÷8,20 m (*F.Popescu şi H.Asvadurov, 1975*). **(26)** Mirşid (*F.Popescu et al., 1991*). **(27)** Mirşid, valea Pomilor (*M.Bengeanu et al., 1983*). DEPRESIUNEA VAD-BOROD. **(28)** forajul nr. 3072, tufuri riolitice; adâncimea: (28-a) 160 m; (28-b) 110 m; S – ca SO_3 (*I.Mureşan et al., 1986*). **(29)** foraj nr. 3139; adâncimea: (29-a) 225 m, tuf riolitic; (29-b) 199 m, tuf riolitic; (29-d) 275 m, tuf riolitic; (29-d) 314,25 m, tuf riodacitic; S – ca SO_3 (*I.Mureşan et al., 1986*). **(30)** foraj nr. 3072; adâncimea 200 m, tuf riodacitic; S – ca SO_3 (*I.Mureşan et al., 1986*). **(31)** foraj nr. 3073, tuf riodacitic, adâncimea 65 m (*I.Mureşan et al., 1986*). **(32)** foraj nr. 3139, tuf riolitic; adâncimea 258 m (*I.Mureşan et al., 1986*). **(33)** foraj nr. 3072, tuf riodacitic; adâncimea 79 m (*I.Mureşan et al., 1986*). **(34)** foraj nr. 3139; adâncimea: (34-a) 133, tuf riodacitic şi (34-b) 262,5 m, tuf riolitic (*I.Mureşan et al., 1986*). **(35)** foraj nr. 3072, adâncimea 205 m, tuf dacitic (*I.Mureşan et al., 1986*). **(36)** foraj nr. 3067, adâncimea 273 m, tuf dacitic (*I.Mureşan et al., 1986*). DEPRESIUNEA BRAŞOV. **(39-a)**: Perşani-Racoş (*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*). **(39-b; c)**: Perşani; adâncimea de prelevare 1,00÷1,20 m (*F.Popescu, 1975*). TUF DE SLĂNIC (jud. Prahova): **(40-a)**: Şinca Veche, adâncimea de prelevare 1,00÷1,20 m (*F.Popescu, 1975*); **(40-b)**: Piatra Verde-Slănic (*A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*); **(40-c)** şi **(40-d)**: Piatra Verde-Slănic (*Al.Chelărescu et al., 1956*). MUNŢII TRASCĂU: **(41-a)** şi **(41-b)**: tufuri andezitice, valea Hăjdate; **(41-c)** şi **(41-d)**: tufuri andezitic, valea Hidişului; **(41-e)**: tuf riolitic, NE Cheile Turzii; **(41-f)**: tuf riolitic, valea Albă; **(41-g)**: tuf riolitic, valea Muntelui (*E.Gandrabura, 1981*). PERIMETRUL DEVA-HUNEDOARA-CĂLAN. **(37-a)**: Deva; **(37-b)**: Nădăştia de Jos (*V.Brana et al., 1986*); **(37-c)**: Deva, tuf dacitic (*Al.Chelărescu et al., 1956*). DEPRESIUNEA CARANSEBEŞ. **(38-a)**: orizontul 1, bazal; **(38-b)**: orizontul 2; **(38-c)** şi **(38-d)**: orizontul 3 (*L.Ghergari et al, 1991*).

Tabelul A.8-5. Compoziţia mineralogică (%) a tufurilor vulcanice din Depresiunea Maramureş (*Gh.Damian et al., 1991*).

Perimetrul		Componenţi primari [%]					Minerale diagenetice	Minerale de neoformaţie
		Feldspaţi	Cuarţ	Mice	Vitroclaste	Accesorii		
Dragomireşti	Max	8	5	1	88	Apatit	*Clinoptilolit*	Oxihidroxizi de fier
Riodacitic	Med.	3,54	1,5	0,35	94,61	Zircon	Mordenit	Carbonaţi
Zeolitizat	Min.	1	0,5	0,05	98	Rutil	Natrolit	Minerale argiloase
Vitroclastic	Ø, mm	1,50– 0,05	0,80-0,04	0,23-0,05	0,55-0,05	Ilmenit	Heulandit	
						Granat	Montmorillonit	
						Ortit	Celadonit	
Bârsana	Max	5	9	3,1	96	Apatit	*Clinoptilolit*	Oxihidroxizi de fier
Riolitic	Med	3,16	2,29	1,71	92,84	Zircon	Mordenit	Carbonaţi
Zeolitizat	Min	2	0,5	0,5	87	Rutil	Heulandit	Minerale argiloase
Vitroclastic	Ø, mm	0,46-0,06	0,45-0,02	0,43-0,05	0,40-0,02	Ortit	Hidromice	Pirită
						Lucoxen	Celadonit	
Coştiui[(a)]	Max	20	30	2	94	Lucoxen	*Clinoptilolit*	Pirită
Riodacitic	Med	5,17	7,7	0,56	86,57	Turmalină	Heulandit	Oxihidroxizi de fier
Zeolitizat	Min	1,5	1	0,25	57,25	Rutil	Montmorillonit	Minerale argiloase
Vitrocristaloclastic	Ø, mm	2,40-0,05	3,10-0,05	1,50-0,11	0,60-0,01	Apatit	Natrolit	Ilmenit
						Zircon	Mordenit	
Ocna Maramureş	Max	5	6	1	96,5	Granat	*Clinoptilolit*	Oxihidroxizi de fier
Riolitic	Med	2,11	2,69	0,57	94,63	Zircon	Montmorillonit	Minerale argiloase
Zeolitizat	Min	0,10	1	0,25	88	Rutil	Celadonit	
Vitroclastic	Ø, mm	0,78-0,05	0,78-0,05	0,54-0,06	0,55-0,02	Leucoxen	Ilmenit	

Ø [mm] – mărimea granulelor de mineral. [(a)]Mai conţine: hornblendă 0,12 % şi augit 0,08 %.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.8-6. Distribuţia tufurilor vulcanice zeolitice din Depresiunea Maramureş şi din Depresiunea Baia Mare în funcţie de tipul petrografic şi tipul structural.

Zona		Depresiunea Maramureş						Depresiunea Baia Mare					
Nr. aflorimente		18						37					
Nr. nivele de tuf [(a)]		65						134					
Zeolitizate	Nr.	51						74					
	%	78,46						55,22					
Specificaţie		Total		Zeolitizate				Total		Zeolitizate			
		Nr.	[%][(b)]	Nr.	[%][(b)]	[%][(c)]	[%][(d)]	Nr.	[%][(b)]	Nr.	[%][(b)]	[%][(c)]	[%][(d)]
Tip petrografic													
Riolitic		22	33,84	19	29,23	86,36	37,25	59	44,02	21	15,67	36,20	28,37
Riodacitic		36	55,38	29	44,61	80,55	56,86	42	31,34	36	26,86	85,71	48,64
Dacitic		5	7,69	3	4,61	60	5,88	25	18,65	15	11,19	60	20,27
Andezitic		2	3,07	0	0	0	0	8	5,97	2	1,49	25	2,70
Tip structural													
Vitroclastic		41	63,09	40	61,53	97,56	78,43	82	61,19	48	35,82	58,53	64,86
Vitrocristaloclastic		19	29,23	11	16,92	57,89	21,56	27	20,14	19	14,17	70,37	25,67
Cristalovitroclastic		4	6,15	0	0	0	0	20	14,92	7	5,22	35	9,45
Cristaloclastic		1	1,53	0	0	0	0	5	3,73	0	0	0	0

[(a)]Au fost luate în calcul numai nivele de tufuri vulcanice cu o grosime >10 cm şi un conţinut de zeoliţi > 1 %. Nivele de ignimbrite: 55 şi nivele de tufuri de cădere: 79. [%][(b)] – raportat la numărul total de nivele de tuf. [%][(c)] - raportat la numărul de tufuri vulcanice de un anumit tip petrografic / structural. [%][(d)] – raportat la numărul total de nivele de tuf zeolitizate. Statistica a fost întocmită pe baza datelor din literatura citată.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.8-7. Seriile de migrare la alterarea rocilor silicatice în climat temperat (*F.Lelong et al., 1976).*

Intensitatea migraţiei	Mediul oxidant							Contrast de migrare	Mediul puternic reducător						
	K_x							Slab ← → Puternic	K_x						
	1000	100	10	1	0,1	0,01	0,01		1000	100	10	1	0,1	0,01	0,01
Foarte puternică	Cl, I, Br, S							Cl, Br, I →		Cl,I,Br					
Puternică		Co,Mg, Na,F,Sr, Zn, U						Ca,Mg,Na,F,Sr → ; Zn,U ←				Ca,Mg, Na,F, Sr			
Medie				Ca,Si, P, Cu,Ni,Mn, K				Si,P,K → ; Cu, Ni, Co ←					Si,P, K		
Slabă şi foarte slabă						Fe,Al,Ti, Y,Th,Zr, Hf,Nb,Ta, Ru,Rh,Pd, Os,Pt,Sn		Al,Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Pt, Th,Sn ← →							Al,Ti,Sc, V,Cu,Ni, Co,Mo,Th, Zr,Hf,Nb, Ta,Ru,Rh, Pd,Os,Zn, U,Pt

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

Aagard P., Helgeson H.C. (1982). *Thermodynamic and kinetic constraints on reaction among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical Considerations.* Am. J. Sci., 282, 237-285.

Abou-El-Sherbini K.S., Kenaway I.M.M., Hamed M.A., Issa R.M., Elmorsi R. (2002). *Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III; VI), Cu(II), Mn(II; VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using silica modified with N-propylsalicylalimine.* Talanta, 58, 289-300.

Abu-Hilal A.H.,Riley J.P. (1981). *The spectrophotometric determination of antimony in water, effluents, marine plants and silicates.* Anal. Chim. Acta, 131, 175-186.

Ahmedov K.S., Aripov E.A., Koldaev A.A., Zakirov, M.Z., Mirsaidov M.M., Muminov S.Z., Mirsalimov A.M., Agzamhodjaev A.A., Abdullaev A.A. (1972). *Prorodnie sorbentî ţeolitovoi structurî.* FAN, Taşkent, Uzbechistan.

Ahrens L.H., Taylor S.R. (1961). *Spectrochemical Analysis. A treatise on the d-c arc analysis of geological and related materials.* Addison-Wesley Publ. Company, Inc., Reading, Massachusetts, USA, London, England.

Alberti A. (1972). *On the crystal structure of the zeolite heulandite.* Tschermarks Mineral. Petrog. Mitt., 18, 129-146.

Alberti A. (1975). *The crystal structure of two clinoptilolites.* Tschermarks Mineral. Petrog. Mitt., 22, 25-37.

Alberti A., Vezzalini G. (1981). *A Partially Disordered Natrolite: Relationship Between Cell Parameters and Si-Al Distribution.* Acta Cryst., B.37, 781-788.

Alberti A., Vezzalini G. (1983). *The thermal behaviour of heulandites: A structural study of the dehydration of the Nadap heulandite.* Tschemarks Mineral.Petrog.Mitt.,31,259.

Alberti A. (1991). *Crystal chemistry of Si-Al distribution in natural zeolites.* În: T.Inui, S.Samba, T.Tatsumi, Eds., *Chemistry of microporous crystals.* Kodansha, Tokyo, 107-122.

Alberti A., Cruciani G., Dauru I. (1995). *Order-disorder in natrolite-group minerals.* Eur. J. Mineral., vol., 7, no. 3, 501-508.

Alberti A., Quartieri S., Vezzalini G. (1996). *Thermal behaviour of zeolites: single crystal X-ray study of dehydration and rehydration mechanism in yugawaralite.* Eur. J. Mineral., 81, 6, 1273.

Alexandrescu G., Brustur T., Maftei V., Antonescu Al. (1984). *Asupra unor cinerite din partea centrală şi nordică a Carpaţilor Orientali.* D.S. Inst. Geol. Geofiz., LXVIII, 4, 69-90, Bucureşti.

Alexandrescu G., Brustur T., Nica M., Urcan T., Enache Gh. (1991). *Bentonitic clays from the lower Oligocene at Tg. Ocna (East Carpathians).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", Univ. Babeş-Bolyai, Cluj Napoca, 331-339.

Alexandrescu G., Ciornei I., Georgescu M., Simighean C. (1991). *Poiana Uzului tuff – lithostratigraphic details.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 265-274, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj Napoca.

Alexandrescu G., Neacşu V., Popescu Fl. (1991). *Roches d`origine pyroclastique dans la formation Straja (Valée de Slănic-Moldova, Carpathes Orientales).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 275-284, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj Napoca.

Alexeevski E.V., Golţ R.K., Musakin A.P. (1955). *Analiza cantitativă.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Alietti A. (1972). *Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites.* Amer. Mineral., 57, 1448-1462.

Alietti A., Brigatti M.F., Poppi L. (1977). *Natural Ca-rich clinoptilolites (heulandites of group 3): new data and review.* N. Jb. Mineral. Mh., 1977, 493-501.

Alimarin I.P., Fried B.I. (1962). *Microanaliza chimică cantitativă.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Alvarez R., Sparks D.L. (1985). *Polymerisation of silicate anions in solutions at low concentrations.* J. Coll. Interf. Sci., 35, 66-76.

Anastasiu N. (1974). *Petrografia rocilor sedimentare.* Lucrări practice. Univ. Bucureşti.

Anastasiu N. (1977). *Minerale şi roci sedimentare. Determinator.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Anastasiu N. (1986). *Procese petrogenetice sedimentare.* Univ. Bucureşti.

Anastasiu N. (1988). *Petrologie sedimentară.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Anastasiu N. (1991). *Pyroclastic flow deposits in the Denuş-Ciula formation (Haţeg Basin – Romania).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 127-133, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Anastasiu N., Grigorescu D., Mutihac V., Popescu Gh.C. (1998). *Dicţionar de geologie.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Anderson G.M., Crerar D.A. (1993). *Thermodynamics in Geochemistry. The Equilibrium Model.* Oxford University Press, New York, Oxford.

Antonescu Fl., Popescu Al. (1975). *Contribuţii la cunoaşterea geologiei regiunii Dragomireşti – Iza.* D.S. Com. Geol., LIX, 37-60, Bucureşti.

Annaghiev M.H. (1986). *Issledovanie adsorbţionnîh svoistv prirodnîh ţeolitov.* El.M, Baku. Azerbaidjan.

Armbruster Th., Köhler T. (1991). *Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succar Creek, Oregon, USA: A Single Crystal X-ray study at 100 K.* Amer. Mineral., 76, 1872-1883.

Armbruster Th. (1993). *Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: single crystal X-ray study Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K.* Amer. Mineral., 78, 260-264.

Armbruster T., Günter M.E. (1993). *Crystal Structure of Natural Zeolites.* În : Bish D.L., Ming D.W. (eds.), *Natural Zeolites: occurrence, properties, applications.* Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45. Mineralogical Society of America.

Armbruster T. (2001). *Clinoptilolite-heulandite: applications and basic reseaech.* Studies in Surface Science and catalysis 135. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century A. Galarnau, F. Di Renzo, F. Faujula and J.Vedrine (Eds.), 13-27.

Armeanu V. (1971). *Analize fizico-chimice.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Atanasiu I. (1953). *Cineritele din Neogenul Românesc şi vârsta erupţiilor corespunzătoare.* Anuarul Com. Geol., XXV, 5-15, Bucureşti.

Avram M., Mateescu Gh.D. (1966). *Spectroscopia de IR – aplicaţii analitice.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Azoroual M., Fouillac C. (1997). *Experimental study and modelling of granite-distillated water interactions at 180°C and 14 bars.* Appl. Geochemistry, 12 / 1, 55-73.

Baerlocher Ch., *Meier W.M., Olsen D.H.* (2001). *Atlas of Zeolite Framework Types* (Fifth Revised Edition), Elsevier, Amsterdam.

Bagshaw S.A., Testa F. (2001). *Wairakei geothermal silica; a low reagent for the synthesis of low, intermediate- and high-silica zeolites.* Micropor. Mesopor. Mat., 42, 205-217.

Baldo A., Salvatore D., Bragato C., Mazzocchim A. (1999). *Amperometric end-points detection of complexometric titrations with platinum microelectrodes.* The Analyst, 124, 1069-1063.

Ballance P.F., Waters W.A. (2002). *Hydrothermal alteration, contact metamorphism, and authigenesis in Ferrar Supergroup and Beacon Supergroup rocks, Carapace Nunatak, Allan Hills, and Coombs Hills, Victoria Land, Antarctica.* New Zealand Journal of Geology & Geophysics, 45, 71-84.

Bard A.J., Rubinstein I. (1996). *Electroanalytical Chemistry. A serie of Advances.* Vol. 19. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong.

Bard A.J., Faulkner L.R. (2001). *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications.* Jhon Wiley & Sons, Inc. New York.

Barnes R. (1985). *Mineral – water reactions in metamorphism and volcanism.* Chem. Geol., 49, 21-29.

Barrer R.M. (1982). *Hydrothermal chemistry of zeolites.* Academic Press, London.

Barth-Wirsching U., Höller H. (1989). *Experimental studies on zeolite formation conditions.* Eur. J. Mineral., 1, 489-506.

Bastron H., Barnett P.R., Murata K.J. (1960). *Method for the Quantitative Spectrochemical Analysis of Rocks, Minerals, Ores, and Other Materials by Powder D-C Arc Technique.* Geol. Survey Bulletin 1084-G, Washington.

Bauer W.H., Joswing W. (1996). *The phases of natrolite occurring during dehydration and rehydration studied by singe-crystal X-ray diffraction method between room temperature and 923 K.* N. Jb. Miner. Mh., 171-187.

Bărbat A., Bengeanu M., Roman I., Felvenczi St. (1983). *Zăcăminte de zeoliţi naturali în R.S.România.* Simpozion „Zeoliţii în Tehnologia Modernă", I.P. „Gh.Asachi" Iaşi, 345-354.

Bărbat A., Marton Al. (1989). *Tufurile vulcanice zeolitice. Proprietăţi şi utilizări în agricultură şi protecţia mediului înconjurător.* Ed. Dacia, Cluj Napoca.

Bărbat A., Bengeanu M., Marton A. (1991). *Modern trends in turning to best account the volcanic tuffs of Transylvania. Results obtained.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", Univ. Babeş-Bolyai, Cluj Napoca, 383-390.

Bedelean I. (1972). *Zeoliţii din Munţii Apuseni şi fenomenul de zeolitizare* (rezumatul tezei de doctorat). Univ. „Babeş-Bolyai" Cluj Napoca.

Bedelean I., Nedopaca M. (1975). *Ocurenţe noi de zeoliţi în jurul oraşului Brad.* Studia Univ. Babeş-Bolyai, XX, 5-9, Cluj Napoca.

Bedelean I. (1982). *Contribuţii la studiul paragenezelor zeolitice din tuful de Dej.* Sesiunea Ştiinţifică „Gr. Cobâlcescu", Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, 67-74.

Bedelean I., Stoici S.D. (1984). *Zeoliţi.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Bedelean I., Avram R. (1991). *New Data Regarding the Mineralogy of the Pâglişa Volcanic Tuffs (Cluj County).* Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin, Romania", Cluj Napoca, p. 303-310.

Bedelean I., Hosu Al., Baciu C. (1991). *Mineralogic and petrographic approach to the pyroclastic sediments in the Miniş diatomitic complex.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 261-263, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj- Napoca.

Bejan D. (2000). *Metodele spectrometrice şi aplicaţiile lor analitice. Vol. 1. Spectrometria de absorbţie.* Ed. "Tehnopress", Iaşi, 304 p.

Belytskii I.A., Bukin G.U. (1966). *Study of laumontite, alpha and beta leonhardite.* În Materials in Genetic and Experimental Mineralogy, Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR, 4, 91-115.

Belytskii I.A., Bukin G.V., Todor, N.D. (1972). *Thermographic Studies of Zeolites.* În: Materials on Genetics and Experimental Mineralogy (V.S. Sobolev eds.), Publishing Office „Science" Siberian Branch Novosibirsk, 255-309.

Belytskii I.A., Golubova G.A. (1972). *Infra-red spectra of natural zeolites.* În „Materials on Genetics and Experimental Mineralogy", vol. VII, 310-321, Novosibirsk, Rusia.

Belytskii I.A., Fedorov I.I. (1978). *The cation behaviour in (Al, Si)-O laumontite framework.* În Materials in Genetic and Experimental Mineralogy, Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR, 74-80.

Belytskii I.A., Fursenko B.A., Gobuda S.P., Kholdeev O.V., Seryotkin Yu.V. (1992). *Structural transformation in natrolite and edingthonite.* Phys.Chem.Miner., 18, 497-505.

Bengeanu M., Ivan I., Kulscar A., Biriş I., Bărbat A., Demeter E. (1983). *Metodă de determinare cantitativă a conţinutului de clinoptilolit din tufurile vulcanice.* Simpozion „Zeoliţii în tehnologia modernă", I.P. „Gh.Asachi" Iaşi, 377-383.

Bengeanu M., Ivan I., Biriş I., Kulscar A., Bărbat A., Ciceu S. (1983). *Cercetări privind stabilirea tipurilor de zeoliţi prezenţi în tufurile vulcanice.* Simpozion „Zeoliţii în tehnologia modernă", I.P. „Gh.Asachi" Iaşi, 369-376.

Bengeanu M., Ivan I., Kulscar A., Biriş I., Bărbat A., Demeter E. (1983). *Cercetări privind determinarea calitativă şi cantitativă a clinoptilolitului din tufuri vulcanice.* Simpozion ICPMSN Cluj Napoca, 475-486.

Benning L.G., Wilkin R.T., Barnes H.L. (2000). *Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: II. Calcic clinoptilolite and mordenite.* Amer. Mineral., 85, 495-508.

Berbeleac I., David M., Vangheli I. (1979). *Stilbitul de la Valea Rea – Hăţăgani.* D.S. Inst. Geol. Geofiz., LXVI, 43-52, Bucureşti.

Berger I.A., Chandler J.C., Zubovic P. (1970). *An infrared study of water in heulandite and clinoptilolite.* Amer. Mineral., 55, 825-840.

Bermond A., Yousfi I., Ghestem J-,P. (1998). *Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils.* The Analyst, vol. 123, 785-789.

Beta I.A., Hunger B., Böhling H. (2001). *Characterization of extra-framework cations in zeolites. A temperature-programmed desorption (TPD) study.* J. Therm. Anal. Calorimetry, vol. 64, 1191-1199.

Bish D.L. (1988). *Effects of composition on the dehydration behaviour of clinoptilolite and heulandite.* In: D.Kalló and H.Sherry (eds.), Occurrence, properties and utilization of natural zeolites. Akad. Kiado, Budapest, 565-576.

Bish D.L., Reynolds R.C. (1989). *Sample preparation for X-ray diffraction.* In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 20, 73-99.

Bish D.L. (1990). *Long-term thermal stability of clinoptilolite. The development of a „ß" phase.* Eur. J. Mineral., 2, 771-777.

Bish D.L., Carey J.W. (2001). *Thermal Behaviour of Natural Zeolites.* În Bish D.L., Ming D.W. (eds.), Natural Zeolites: occurrence, properties, applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45. Mineralogical Society of America.

Bish D.L., Boak J.M. (2001). *Clinoptilolite-Heulandite Nomenclature.* În: Bish D.L., Ming D.W. (eds.), Natural Zeolites: occurrence, properties, applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45. Mineralogical Society of America.

Bogdanova V.I. (1972). *Rapid Determination of Silica in Zeolites without Preliminary Alkali Fusion.* În *„Materials on Genetics and Experimental Mineralogy*", vol. VII, 187-190, Novosibirsk, Rusia.

Boles J.R. (1972). *Composition, optical properties, cell dimension and thermal stability of some heulandite-group zeolites.* Amer. Mineral., 57, 1463-1493.

Boles J.R. (1977). *Zeolites in Deep-Sea Sediments*. În: „Mineralogy and Geology of Natural Zeolites" (F.A.Mumpton eds.), Reviews in Mineralogy, vol. 4, Mineralogical Society of America.

Boles J.R. (1985). *Occurrence of natural zeolite – Present status and future research*. În „Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites", 3-14, Akad. Kiado, Budapest, Hungary.

Borcoş M. (1960). *Contribuţii la studiul zeoliţilor: magneziolaumontitul de la Musariu*. Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 5, 4, Bucureşti.

Bowman R.S., Haggerty G.M. (1993). *Sorption of inorganic anions by organo-zeolites*. În „Zeolites`93" International Conference of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 53-55.

Brame Jr. E.G., Grasselli J.G. (eds.) (1976). *Infrared and Raman spectroscopy, vol. 1, part A: Series on practical spectroscopy*. Marcel Dekker, Inc., New York.

Brame Jr. E.G., Grasselli J.G. (eds.) (1977). *Infrared and Raman spectroscopy, vol. 1, part B: Series on practical spectroscopy*. Marcel Dekker, Inc., New York.

Brame Jr. E.G., Grasselli J.G. (eds.) (1977). *Infrared and Raman spectroscopy, vol. 1, part C: Series on practical spectroscopy*. Marcel Dekker, Inc., New York.

Brana V., Averescu C., Călugăru I. (1986). *Substanţe minerale nemetalifere*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Breck D.W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley and Sons, New York.

Brezeanu M., Patron L., Andruh M. (1986). *Combinaţii complexe polinucleare şi aplicaţiile lor*. Ed. Acad. RSR, Bucureşti.

Bruzzoniti M.C., Sarzanini C., Mentasti E. (2000). *Preconcentration of contaminants in water analysis*. J. Chromatogr. A, 902, 289-309.

Brown M.E. (1997). *Steps in a minefield. Some kinetic aspects of thermal analysis*. J. Therm. Anal., 49, 17-32.

Brown M.E., Galwey A.K., Guarini G.G.T. (1997). *Structures and functions of reaction interfaces developed during solid-state dehydrations*. J.Therm.Anal., 49, 1135-1146.

Brown G.K., MacCarthy P., Leenheer J.A. (1999). *Simultaneous determination of Ca, Cu, Ni, Zn and Cd binding strengths with fulvic acid fractions by Schubert's method*. Anal. Chim. Acta, 402, 169-181.

Bucur N., Lixandru Gh. (1997). *Principii fundamentale de ştiinţa solului. I. Formarea, evoluţia, fizica şi chimia solului*. Ed. „Dosoftei", Iaşi, 376 p.

Bulah A.G. (1974). *Metodî termodinamiki v mineralogii*. NEDRA, Leningrad.

Bulgariu D., Dragomir L., Gavriloaiei T. (1995). *Aspecte fizico-chimice privind transportul elementelor chimice în soluţii hidrotermale*. Simpozionul Ştiinţific „Gr.Cobâlcescu", Universitatea „Al.I.Cuza" Iaşi (comunicare).

Bulgariu D., Stumbea D., Gavriloaiei T. (1996). *Chemical and physical considerations regarding susceptivity of volcanic glasses (rhyolitic, andesitic and basaltical) to chemical alteration in supergene conditions*. Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLII-supliment (1996), 157-167.

Bulgariu D., Stumbea D., Gavriloaiei T. (1996). *Physical and chemical considerations regarding the phenomenon of volcanic tuffs'zeolitization*. Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLII-supliment (1996), 169-179.

Bulgariu D. (1997). *Procese de alterare a tufurilor vulcanice* (referat doctorat 1). Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie.

Bulgariu D. (1998). *Zeoliţi naturali. Procesul de zeolitizare* (referat doctorat 2). Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
GEOLOGIE-GEOGRAFIE

Bulgariu D. (1999). *Contribuţii la studiul geochimic al procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice (II). Interferenţa zeolitizare–silicifiere.* Simpozinul Şt. „M.Savul", Univ. „I.I.Cuza" Iaşi (comunicare).

Bulgariu D. (1999). *Contribuţii la studiul procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice (III). Influenţa proceselor de coordinare la interfaţa mineral / soluţie asupra dinamicii zeolitizării.* Simpozionul Ştiinţific „M.Savul", Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi (comunicare).

Bulgariu D., Secară M., Dragomir L. (2000). *Physical and chemical considerations concerning the process of volcanic tuff zeolitization. The influence of the ionic force of the natural solutions.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLV-XLVI (1999-2000), 123-136.

Bulgariu D., Dragomir L., Secară M., Şabliovschi V. (2000). *Contribution to the study of acido-basic reactivity of natural silicates (I). Nesosilicates.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLV-XLVI (1999-2000), 107-121.

Bulgariu D., Dragomir L. (2000). *The investigation of the acido-basic reactivity of natural silicates (II). Apreciations about the mechanism of olivine's hydrolysis in acid medium.* Al. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLV-XLVI (1999-2000), 75-94.

Bulgariu D., Dragomir L., Şabliovschi V. (2000). *The thermal stability and the functional stability of some natural zeolites from Romania.* Anl. Şt. Univ. Bucureşti, s. Geologie, XLIX-supliment, 14.

Bulgariu D. (2000). *The geochemistry of zeolitization processes from Romanian volcanic tuffs. The physical-chemical considerations and the experimental modelling.* Anal. Şt. Univ. Bucureşti, s. Geologie, vol. XLIX-supliment, 12.

Bulgariu D., Dragomir L., Breabăn I. (2001). *Pedogeochemical Implications on the Silica Speciation Process (I). Preliminary Results.* Lucrările celei de a XVI-a Conferinţe Naţionale pentru Ştiinţa Solului, vol. 30.A (2001), 195-206.

Bulgariu D. (2001). *Speciaţia chimică în sisteme geochimice – concepte, modele de analiză, implicaţii în studiul sistemelor minerale.* Simpozionul Ştiinţific „M.Savul", Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi (comunicare).

Bulgariu D., Dragomir L. (2001). *The experimental study of the systems dynamic $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ in acid solutions (I). Preliminary results.* Anal. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLVII, 97-105.

Bulgariu D., Dragomir L. (2001). *The experimental study of the systems dynamic $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ in acid solutions (II). Considerations on transformation mechanism.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLVII, 107-116.

Bulgariu D. (2001). *The determination of the zeolites from the volcanic tuffs through X-ray diffraction (Part I).* Anal. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLVII, 77-87.

Bulgariu D., Dragomir L. (2001). *The Spectrophotometrical Determination of Silica Under from by Reduced Silicomolibdenic Complex. The Influence of Polymerisation Process to H_4SiO_4.* Annal. West University of Timişoara, s. Chemistry 10(2), 789-794.

Bulgariu D. (2002). *The Separation and the Concentration of Minerals from the Zeolitic Volcanic Tuffs. Analytical Considerations.* Studia Univ. Babeş-Bolyai, Geologia, XLVII, 1, 41-51, Cluj-Napoca.

Bulgariu D. (2002). *Aspecte geochimice ale procesului de zeolitizare a unor tufuri vulcanice din România* (teză de doctorat). Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Bulgariu D. (2002). *The Study of Volcanic Tuffs and natural Zeolites by IR Spectroscopy (I). Preliminary Results.* Anal. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLVIII, 121-134.

Bulgariu D., Bulgariu L. (2002). *The Study of Volcanic Tuffs and natural Zeolites by Thermal Analysis (I). Preliminary Results.* Anal. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLVIII, 135-149.

Bulgariu D., Ştefan O., Alexandru L., Secară M., Ciobu I. (2002). *Studiul geochimic şi modelarea experimentală a procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice din România.* Raport Ştiinţific, grant CNCSIS 252 / 2002.

Bulgariu D., Dragomir L., Ştefan O., Alexandru L., Ciobu I. (2003). *Studiul geochimic şi modelarea experimentală a procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice din România.* Raport Ştiinţific, grant CNCSIS 27 / 2003.

Bulgariu D. (2003). *Zeolitizarea diagenetică şi supergenă a sticlelor vulcanice în sisteme hidrogeochimice închise.* Simpozionul Ştiinţific "M.Savul", Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi (comunicare).

Burmistrova N.L., Pribîlov K.P., Savelbev V.P. (1981). *Kompleksnîi termiceskii analiz.* Izdatestvo Kazankovo Universiteta.

Burns D.T., Kheawpintong S. (1984). *Spectrophotometrical determination of cobalt by extraction of tetrathiocyanatocobaltate(II) with propylene carbonate.* Anal. Chim. Acta, 156, 329-333.

Busigny V., Cartignay P., Philippot P., Javoy M. (2003). *Ammonium quantification in muscovite by infrared spectroscopy.* Chem. Geol., 198, 21-31.

Butucelea Al. (1984). *Tehnici noi în spectroscopie.* Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Byrne R.H. (2002). *Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios.* Geochem. Trans., 2.

Calancea I., Indrea A., Firu V. (1982). *Experienţe cu tuf volcanic zeolitic.* Bul. Inst. Agr., 36, Cluj-Napoca.

Calas G., Brown Jr.J.F., Waychunas G.A. (1987). *X-ray absorption spectroscopic studies of silicate glasses and minerals.* Phys. Chem. Minerals, 15, 19-29.

Calas G., Howthorne F.C. (1988). *Introduction to Spectroscopic Methods.* Reviews in Mineralogy, vol. 18, 1-9.

Campbelle S.M., Bibby D.M., Coddington J.M., Hove R.F., Meinholdt R.H. (1996). *Dezalumination of HZSM-5 Zeolites. 1. Calcination and Hydrothermal Treatment.* Journal of Catalysis, 161, 338-349.

Campos E., Barahona E., Lachica M., Mingorance M.D., (1998). *A study the analytical parameters important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn and Cu in calcareous soils.* Anal. Chim. Acta, 369, 235-243.

Capitán-Vallvey L.F., Duque O., Miroń-Garciá G., Checa-Moreno R. (2001). *Determination of protein content using a solid phase spectrophotometric procedure.* Anal. Chim. Acta, 433, 155-163.

Carey L.W., De Jong B.H., Dibble Jr., W.E. (1982). *A ^{29}Si NMR study of silica species in dilute aqueous solutions.* Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1317-1320.

Carey J.W., Bish D.L. (1996). *Equilibrium in the clinoptilolite-H_2O System.* Amer. Mineral., 81, 652-662.

Catană C., Grasu C., Stamate I. (1982). *Considérations sur certaines bentonites, tufs et tufites bentonitisées de L`Oligocene de L`Unité de Vrancea (Carpates Orientales).* An. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, XXVIII, II.b: geologie-geografie, 11-15.

Chelărescu Al., Nichita Or., Mihul An., Păunel E. (1956). *Studiul tufurilor vulcanice de la sud-est de Bacău.* Partea a I-a. Stud. Cerc. Şt., Fizică şi Ştiinţe Tehnice, fasc. 2.

Cheng X., Zhao P., Stebbins J.F. (2000). *Solid state NMR study of oxygen site exchange and Al-O-Al site concentration in analcime*. Amer. Mineral., 85, 1030-1037.

Chigira M., Oyama T. (1999). *Mechanism and effect of chemical weathering of sedimentary rocks*. Engineering Geol., 55, 3-14.

Chipera S.J., Bish D.L., Carlos B.A. (1993). *Equilibrium modelling of the formation zeolites in fractures at Yucca Mountain, Nevada*. 4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 67-69.

Chipera S.J., Apps J.A. (2001). *Geochemical Stability of Natural Zeolites*. În: Bish D.L., Ming D.W. (eds.), Natural Zeolites: occurrence, properties, applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45. Mineralogical Society of America.

Choi B.S., Jung H.S. (2000). *A Study the Adsorption Behaviour of Some Heavy Metals on Duolite GT-73 Chleating Resin*. Bull. Korean Chem. Soc., 21, 5, 538-540.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. New York.

Christie T., Brathwaite B., Thompson B. (2002). *Mineral Commodity Report 23 – Zeolites*. New Zealand Mining, 31, 16-24.

Ciciszwili G.W., Andronikaszwili T.G., Kirov G.N., Filizowa L.D. (1990). *Zeolity naturalne*. WNT, Warsaw.

Ciocîrdel R. (1952). *Contribuţii la cunoaşterea geologiei regiunii Bistriţa-Reghin*. D.S. Com. Geol., XXXVI (1948-1949), 146-151, Bucureşti.

Cioflica G., Popescu Gh. (1971). *Contribuţii la stratigrafia miocenului mediu din nord-vestul Transilvaniei*. Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., ser. Geol., 16/2, 531-539, Bucureşti.

Ciupagea D., Paucă M., Ichim Tr. (1970). *Geologia Depresiunii Transilvaniei*, 256p. Ed. Acad. R.S. România, Bucureşti.

Clichici O. (1967). *Studiul sedimentarului Neogen din partea estică a Bazinului Şimleu*. Autoreferat, 45 p., Cluj-Napoca.

Clichici O. (1970). *Asupra prezenţei Burdigalianului în partea estică a Bazinului Şimleu*. Bul. Soc. Geol. Rom., XII, 37-43, Bucureşti.

Clichici O. (1970). *Studiul asociaţiilor de foraminifere tortoniene din Bazinul Şimleu. Zonele cu asociaţii caracteristice tortonianului inferior şi superior*. Studia Univ. Babeş-Bolyai, ser. Geol.-Min., XV/1, 43-60, Cluj-Napoca.

Clichici O. (1973). *Stratigrafia Neogenului din estul Bazinului Şimleu,* 173 p. Ed. Acad. R.S. România, Bucureşti.

Clichici O., Niţă P.P. (1991). *Lithostratigraphic approaches to the Dej tuf complex through drillings in the area: south-Dej; Corneşti-Tioc; Pâglişa*. Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 349-355, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj- Napoca.

Clement R.E., Yang P.W. (2001). *Environmental Analysis*. Anal. Chem., 73, 2761-2790.

Colella C., De'Gennaro M., Aiello R. (2001). *Use of Zeolitic Tuff in the Building Industry*. În: Bish D.L., Ming D.W. (eds), Natural zeolites: occurrences, properties, applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45. Mineralogical Society of America.

Coombs D.S. (1955). *X-ray investigations on wairakite and noncubic analcime*. Mineral. Mag., 30, 699.

Coombs D.S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J.D., Liebau F., Mandarino J.A., Minato H., Nickel E.H., Passaglia E., Peacor D.R., Quartieri S., Rinaldi R., Ross M., Sheppard R.A., Tillmanns E., Vezzalini G. (1998). *Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on*

zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. Amer. Mineral. Spec. Feature (version 2; uploaded 10/15/98).

Cosma R. (1982). *Caracteristici calitative, zone de perspectivă şi posibilităţi de valorificare a tufurilor vulcanice din România*. Mine.Petrol. Gaze, 33, 1, Bucureşti.

Cosma R., Mocanu Gh., Lazăr A., Pop A., Soare V., Tomuţă E., Ciocârdel A., Tînşu D., Atanasiu N. (1983). *Zeolititc Volcanic Tuffs of Romania*. Anuarul Inst. Geol., Geofiz., 62, 29-35, Bucureşti.

Cosma R. (1986). *Physical and chemical properties of zeolites and their influence on the volcanic tuffs of Romania*. Inst. Min. Assoc., 252-261, Sofia.

Covington A.K., Robinson R.A., Sarbar M. (1981). *Determination of carbonate in the presence of hydroxide. Part 2. Evidence for the existence of a novel species from first-derivate potentiometric titration curves*. Anal. Chim. Acta, 130, 93-102.

Crăiescu I., Krauss S., Constantin D. (1982). *Prepararea substanţelor minerale utile*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Crompton A.T. (1996). *Determination of Anions. A Guide for the Analytical Chemist*. Springer, Berlin.

Crouch S.R. (2000). *Kinetic Determination and Some Kinetics Aspects of Analytical Chemistry*. Anal. Chem., 72, 12, 53R-70R.

Cruceanu M., Popovici E., Vlădescu L., Bâlbă N., Russu R., Naum N., Vasile A. (1986). *Site moleculare zeolitice*. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Cruciani G., Artioli G., Gualtieri A., Stöhl K., Hansson J.C. (1997). *Dehydration dynamics of stilbite using synchotron X-ray powder diffraction*. Amer. Mineral., 82, 729.

Cruciani G., Gualtieri A.F. (1999). *Dehydration dynamics of analcime by in situ synchotron power diffraction*. Amer. Mineral., 89, 112-119.

Curkowski I. (1997). *Modelling of Cadmium (II) Species Formed With N,N-Bis(2-pyridylmethyl)1,2-diaminoethane and Optimisation of Stability Constants by the Use of Polarographic Complex Formation Curves for Labile Metal-Ligand systems*. The Analyst, vol. 177, 827-833.

Damian Gh., Pop N., Kovacs P. (1991). *La pétrologie des tufs volcaniques Badénienne du Bassin Maramureş*. Simpozion „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 233-243, Univ. „Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca.

Davidovits J. (1991). *Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials*. J. Therm. Anal., 37, 1633-1656.

Dăneţ F.D. (1995). *Metode instrumentale de analiză chimică*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw Hill, Inc. New York.

Dean J.R., Xiong G. (2000). *Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique*. Trends in Anal. Chem., 19, 9, 553-564.

De Boer K., Jansen A.P.J., van Santen R.A. (1995). *Structure-stability relationships for all-silica structures*. Phys. Rev. B., 52, 17, 12580-12590.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1963). *Rock forming minerals* (vol. 4). Ed. Longmans, London.

de'Gennaro M., Collela C. (1990). *Use of thermal analysis for the evaluation of zeolite content in mixture of hydrated phases*. Thermochim. Acta, 154, 345-353.

de`Gennaro M., Collela C. (1991). *The critical role of temperature in the natural zeolitization of volcanic glass*. N.Jb. Mineral. Mh., 8, 335-362.

**de`Gennaro M., Adabbo M.** (1993). *Hypothesis on the genesis of zeolites in some European volcanoclastic deposits*. În „Zeolites`93" International Conference of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 77-79.

Deka R.C., Tajima N., Hiaro K. (2001). *Influence of isomorphous substitution on acidity of zeolites: ab initio and density functional study*. J. Molec. Struc. (Termochem.), 535, 31-38.

Demetrescu A., Tutoveanu A., Ionescu M. (1966). *Analiza tehnică a minereurilor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

De la Villa R.V, Cuevas J., Ramirez S., Leguey S. (2001). *Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite*. Eur. J. Mineral., 13, 635-644.

Dibble Jr. W.E., Tiller W.A. (1981). *Kinetic Model for Zeolite Paragenesis in Toufaceous Sediments*. Clays and Clay Minerals, 29 / 5, 323-362.

Dimitrescu R. (1972). *Zăcăminte metalifere şi nemetalifere*. Vol. I, 257 p. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi (curs litografiat).

Di Renzo F., Gabelica Z. (1993). *New data on the structure and composition of silicoaluminophosphate mineral viseite and redefinition of its status as a member of the zeolite group*. 4th International Conference on the Occurrence, Properties and utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 77-79.

Dobreţov N.L., Reverdatto V.V., Sobolev V.S., Sobolev N.V., Hlestov V.V. (1977). *Faciesurile metamorfismului*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Dollimore D., Phang P. (2000). *Thermal Analysis*. Anal. Chem., 72, 27A-36A.

Dove P.M. (1995). *Kinetic and Thermodynamic Control on Silica Reactivity in Weathering Environment*. În Reviews in Mineralogy, vol.31 „Chemical Weathering Rates of Silicates Minerals" (A.F.White and S.L.Brantley eds), Brook Crafters, Inc., Chelsea, Michigan, USA, p.235-290.

Dragomir L., Bulgariu D. (2001). *Some Observation upon the Reduction Reaction of Silicomolibdate Complex with Sodium Sulphite*. Annal. West Univ. Timişoara, s. Chemistry 10(2) (2001), 783-788.

Dragomir L. (2001). *Separarea şi analiza prin extracţie cu solvenţi a ionilor de Zn(II), Cd(II) şi Hg(II)* (referat doctorat 1). Univ. Tehnică "Gh.Asachi" Iaşi.

Dragoş V. (1982). *Geologie generală şi stratigrafică*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Duca Al., Nacu Al., Calu C. (1980). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. I.P. „Gh.Asachi" Iaşi.

Dumitrescu I. (1951). *Raport geologic asupra regiunii Dej-Gherla*. Com. Stat Geol., Arh. Inst. Geol., Bucureşti.

Dumitrescu I., Săndulescu M. (1968). *Probleme structurale fundamentale ale Carpaţilor Româneşti şi ale Vorlandului lor*. Anu. Com. Geol. Rom., XXXVI, 159-180, Bucureşti.

Dunn J.G. (2002). *Recommendations for reporting thermal analysis data*. Thermochim. Acta, 390, 1-3.

Durand C., Matthews J.C., Gallo L.E. (2000). *Illitization and Silicification in Greater Alwyn: I. Assessing and Synthesizing Experimental Data*. Clay Minerals, 35, 211-225.

Dutta P.K., DelBarco B. (1985). *Raman spectroscopic studies of zeolite framework: Hydrated zeolite A and the influence of cations*. J. Phys. Chem., 89, 1861-1865.

Dutta P.K., Shieh D.C., Puri M. (1988). *Correlation of framework bands of zeolites with structure*. Zeolites, 8, 306-309.

Dutta P.K., Twu J. (1991). *Influence of framework Si/Al ratio on the Raman spectra of faujasitic zeolites*. J. Phys. Chem., 95, 2498-2501.

Duzgaren-Aydin N.S., Aydin A., Malpos J. (2002). *Distribution of clay minerals along a weathered pyroclastic profile, Hong Kong.* Catena, 50, 17-41.

Engelhardt G., Michel M. (1987). *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites.* Wiley, New York.

Ermoshin V.A., Smirnov K.S., Bougeard D. (1996). *Ab initio generalized valence force field for zeolites modelling 1. Siliceous zeolites.* Chem. Phys., 202, 41-51.

Ermoshin V.A., Smirnov K.S., Bougeard D. (1996). *Ab initio generalized valence force field for zeolites modelling 2. Aluminosilicates.* Chem. Phys., 209, 53-61.

Ermoshin V.A., Smirnov K.S., Bougeard D. (1997). *Ab initio force field for aluminosilicates; molecular dynamics simulation of the infrared spectra of zeolites.* J. Molec. Struct., 410 / 411, 371-374.

Esaki T., Jiang K. (1999). *Comprehensive study of the weathered condition of welded tuff from a historic bridge in Kagoshima, Japan.* Engineering Geol., 55, 121-130.

Esbelin E., Gareil P., Masson M., Emin J.L. (2001). *Investigation of Mo(VI) monomer - dimmer equilibrium in highly acidic solutions by UV absorbance spectroscopy using refined numerical processing.* Anal. Chim. Acta, 433, 299-310.

Evans Jr. H.T., Konnert J.A., Ross M. (2000). *The crystal structure of tetranatrolite from Mont Saint-Hilaire, Québec, and its chemical and structural relationship to paranatrolite and gonnardite.* Amer. Mineral., 85, 1808-1815.

Ezzaïm A., Turpault M.P., Ranger J. (1999). *Quantification of weathering processes in an acid brown soil developed from tuff (Beaujolaris, France).Part I. Formation of weathered rind.* Geoderma, 87, 137-154.

Ezzaïm A., Turpault M.P., Ranger J. (1999). *Quantification of weathering processes in an acid brown soil developed from tuff (Beaujolaris, France).Part II. Soil formation.* Geoderma, 87, 155-177.

Faber J., Fawcett T. (2002). *The Powder Diffraction File: present and future.* Acta Crystall., B: Structural Science, 325-332.

Farmer V.C. (1974). *Infrared spectra of minerals.* The Mineralogical Society. London.

Farrand W.H. (2003). *Discrimination of hydrovolcanic tephras from volcanic and non-volcanic backgrounds in hyperspectral data of Pavant Butte and Taberancle Hill, Utah: Relevance for Mars.* Lunar and Planetary Science XXXIV, 1457-l.

Febinskii V.V., Gurbici I.I., Dmitriev V.I., Dortman I.I., Zaporojceţ V.M., Kunin N.E., Mudreţova E.A., Nikitskii V.E., Nomokonov V.P., Tarhov A.G., Dobrinina N.P., Perşina E.G. (1976). *Fiziceskie svoistva gotnîh porod i poleznîh uskopaemîh (petrofizika). Sporavocinik geofizika.* Nedra, Mosskva.

Felszéghy E., Ilieş M., Literat L., Nagy L., Soos I., Stoicovici E. (1962). *Contribuţii la studiul argilelor coloidale din R.P.R. (V) Date noi despre bentonita de la Ocna Mureş.* Studia Univ. Babeş-Bolyai (Chimie), 1, 89-97, Cluj-Napoca.

Feng X.H., Savin S.M. (1993). *Oxygen isotope studies of zeolites – Stilbite, analcime, heulandite, and clinoptilolite: II. Kinetic and mechanism of isotopic exchange between zeolites and water vapour.* Geochim. Cosmochim. Acta, 57, 4219-4238.

Fidêncio P.H., Poppi R.J., de Andrade J.C. (2002). *Determination of organic matter in soils using radial basis function networks and near infrared spectroscopy.* Anal. Chim. Acta, 453, 125-134.

Filipescu M.G. (1958). *Date noi în problema vulcanismului extracarpatic.* Analele Univ. "C.I.Parhon" Bucureşti. Ser. Şt. Nat., 17, 129-136, Bucureşti.

Fischer R.V., Schminche H.V. (1984). *Pyroclastic Rocks.* Springer-Verlag, Belin-Heildelberg-New York-Tokyo.

Fitzpatrick L.J., Dean J.R. (2002). *Extraction Solvent Selection in Environmental Analysis.* Anal. Chem., 74, 74-79.

Flaningen E.M., Kahatami H., Szymanscki H. (1971). *Infrared structural studies of zeolite framework.* Adv. Chem. Ser., 101, 201-229.

Flaningen M. (1977). *Crystal Structure of Natural Zeolites.* În F.A.Mumpton (eds.): Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Reviews in Mineralogy, vol. 4. Mineralogical Society of America.

Fleming B.A., Crerar D.A. (1982). *Silicic acid ionisation and calculation of silica solubility at elevated temperature and pH.* Geothermics, 11, 15-29.

Fleming B.A. (1986). *Kinetics of reaction between silicic acid and amorphous silica surfaces in NaCl solutions.* J. Coll. Interf. Sci., 110, 40-64.

Flinter B.H. (1959). *Magnetic Separation of Some Alluvial Minerals in Malaya.* Amer. Mineral., 44, 738-751.

Flood P.G., Stephen G.J. (1993). *Occurrence and Origin of Australian Natural Zeolites.* 4th International Conference on the Occurrence, Properties and utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 93-94.

Fodor I., Piso P., Bărbat Al., Bengeanu M., Felvinczi S., Ciceu S., Todan A. (1979). *Cercetări de valorificare a tufurilor vulcanice din R.S.R.* Simpozion "Valorificarea substanţelor nemetalifere", ICPMSN Cluj-Napoca.

Folk R.L. (1968). *Petrology of Sedimentary Rocks.* Texas, Dallas.

Freeman R. (1986). *Magnetic mineralogy of pelagic limestones.* Geophys. J. Astron. Soc., 85, 433-452.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (Eds.). (1988). *Water Analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance.* Springer-Verlag, Berlin.

Freund E.F. (1979). *Mechanism of the crystallization of zeolite X.* J. Crystal Growth, 34, 11-23.

Freude D., Loeser T., Michel D., Pingel U., Prochnow D. (2001). *^{17}O-NMR Studies of Low Silicate Zeolites.* Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 20, 46-60.

Fridriksson T., Neuhoff P.S., Arnórsson S., Bird D.K. (2001). *Geological constraints on the thermodynamic properties of the stilbite-stellerite solid solution in low-grade metabasalts.* Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 21, 3993-4008.

Fülöp Al., Kovács M., Damian F. (1991). *Contributions to the petrographical study of the rhyodacitic badenian volcano-sedimentary formation from the Purcăreţ and Puturoasa zones (Gutâi Mountains).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 245-251, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj Napoca.

Gábos L. (1975). *Geologia bazinului Iara, cu privire specială asupra depozitelor neogene.* Rezumatul tezei de doctorat. Univ. Bucureşti.

Gábos L., Zolya L., Zolya E., Ghiurcă C., Bartha Z.S. (1985). *Contribuţii la cunoaşterea formaţiunilor sarmaţiene din dealul Colina (Cluj-Napoca).* Studia Univ. "Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXX, 29-33, Cluj-Napoca.

Gabuda S.P., Moroz N.K., Kozlova S.G., Filizova L., Kirov G.N. (1993). *Localization and disordering of water molecules in zeolites: Comparison of NMR and neutron diffraction data.* În „Zeolites'93" Intern. Conf. of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 94-96.

Gadsden J.A. (1975). *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds.* Butterworth and Co., London.

Gagea L., Maior E. (1991). *Possibilités de valorisation du tuf de Dej de la Piatra Mocod (Département Bistriţa-Năsăud) dans l'industrie céramique.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin, Romania", Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj Napoca, 401-408.

Gandrabura Em. (1981). *Studiul mineralogic, petrografic şi geochimic al eruptivului mezozoic din Munţii Trascău.* An. Inst. Geol., Geofiz., RSR, LVIII (extras), Bucureşti.

Garcia J., Gonzalés M., Cáceres J., Notario J. (1992). *Structural modifications in phillipsite rich tuff induced by thermal treatment.* Zeolites, 12, 664-669.

Gaudin A.M., Spedden H.R. (1943). *Magnetic Separation of Sulphide Minerals.* Amer. Inst. Mining and Metallurgical Engineeres, Technical Publication No. 1549.

Gâţă Gh.C. (1972). *Contribuţii la studiul metodelor de determinare a structurii şi compoziţiei chimice a mineralelor argiloase din soluri şi sedimente* (rezumatul tezei de doctorat). I.P. Bucureşti.

Ghergari L., Mârza I., Ionescu G. (1964). *Contribuţii la studiul geologic şi mineralogic al bentonitului de la Ocna Mureş.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), 1, 23-37, Cluj –Napoca.

Ghergari L., Mészáros N., Mârza I., Chira C., Filipescu S., Ivan I. (1991). *Contributions to the petrographic and chronostratigraphic knowledge of the tuffs in the Cojocna area.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin Romania", Univ. Babeş-Bolyai, Cluj Napoca, 207-216.

Ghergari L., Mârza I., Gherman M. (1991). *New evidence on the cineritic material in the salt deposits of Ocna Dej (Cluj district).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 201-205, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Ghergari L., Nicolescu Şt., Török I. (1991). *Mineralogy and petrography of the Balta-Sărată volcanic tuff (Caraş-Severin District).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 325-330, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Ghergari L., Mârza I. Bedelean I. (1991). *Phénomènes d`altération supergène associés aux tufs volcaniques du Bassin de Transylvanie.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 293-302, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Ghergari L., Lazăr T. (1992). *L`analcime du tuf de Coline (Cluj Napoca).* Rom. J. Mineralogy, 75 / 1, 11 (abstract), Bucureşti.

Ghiurcă V. (1970). *Geologia bazinului neogen Baia Mare* (rezumatul tezei de doctorat). Univ. Bucureşti.

Ghiurcă V., Mârza I. (1991). *Note on a vitroclastic tuff bed (fiable) – stratigraphic landmark in the lower Badenian from the Baia-Mare basin.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 45-49, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Giampaolo C., Lombardi G. (1994). *Thermal behaviour of analcimes from two different genetic environments.* Eur. J. Mineral., 6, 285-289.

Gillet G., Bureau V. (1992). *Séparation magnétique: théorie, technologie, application.* Mines et Carrières – Industries Minérale – Les Techniques. Octobre 92, 65-128.

Gillet P., Malezieux J.M., Itie J.P. (1996). *Phase changes and amorphization of zeolites at high pressures: The case of scolecite and mesolite.* Amer. Mineral., 81, 651-657.

Gillie J.K., Hochlowski J., Arbuckle-Keil G.A. (2000). *Infrared Spectrometry.* Anal. Chem., 72, 71R-79R.

Giuşcă D., Borcoş M., Lang B., Stan N. (1973). *Néogene Volcanism and Metallogenesis in the Gutâi Mountains. Symp. Volcanism and Metallogenesis.* Guide to Excurson. 1 AB, 50p, Bucureşti.

Godelitsas Ath., Armbruster Th. (2003). *HEU-type zeolites modified by transition elements and lead.* Micropor. Mesopor. Mat., 61, 3-24.

Golden D.C., Ming D.W. (1993). *Zeolite and phyllosilicate formate from glass dissolution.* În „Zeolites`93" Internat. Conference of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 99-100.

Gottardi G., Galli E. (1985). *Natural Zeolites.* Springer Verlag, Berlin.

Goryainov S.V., Stolpovskaya V.N., Likhacheva A.Yu., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (1993). *Quantitative determination of zeolite content in natural clinoptilolite-heulandite rocks by infrared spectroscopy.* În: „Zeolite'93" Internat. Conf. of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 105-108.

Goryainov S.V., Smirnov M.B. (2001). *Raman spectra and lattice-dynamical calculations of natrolite.* Eur. J. Mineral., 13, 507-519.

Govett G.J.S. (1961). *Critical factors in the determination of silica.* Analytica Chimica Acta, 25, 69-80.

Gräf I., Rado G., Mitrea G. (1973). *Asupra prezenţei sarmaţianului superior (Kersonian) în regiunea de la est de Satu Nou (sud-est Bazinul Transilvaniei).* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 18, 1, 235-244, Bucureşti.

Gräf I., Pană I., Mitrea Gh. (1973). *Date noi cu privire la biostratigrafia pliocenului de la nord şi sud-est de Odorheiul Secuiesc (SE Bazinului Transilvaniei).* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 18 (2), 443-462, Bucureşti.

Grasu C., Catană C., Grinea D. (1981). *Quelques considerations petrogenetiques sur les dysodiles oligocenes des Carpates Orientales Roumanies.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. II-b; Geologie-Geografie, XXVIII, 21-30.

Grasu C., Catană C., Grinea D. (1988). *Flişul Carpatic – petrografie şi consideraţii economice.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Grasu C., Turculeţ I., Catană C., Niţă M. (1995). *Petrografia mezozoicului din „Sinclinalul Marginal Extern".* Ed. Acad. Române, Bucureşti.

Grasu C., Catană C., Boboş I. (1996). *Petrografia formaţiunilor din flişul intern carpatic.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Grasu C., Catană C., Miclăuş C., Boboş I. (1999). *Molasa Carpaţilor Orientali. Petrografie şi sedimentogeneză.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Grasu C., Miclăuş C., Brânzilă M., Boboş I. (2002). *Sarmaţianul din sistemul bazinelor de foreland ale Carpaţilor Orientali.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Grevenitz P., Carr P., Hutton A. (2003). *Origin, alteration, and geochemical correlation of Late Permian air fall tuffs in coal measures, Sydney Basin, Australia.* International Journal of Coal Geology, 55, 27-46.

Gude A.J., Sheppard R. (1988). *A Zeolitic Tuff in a Lacustrine Facies on the Gilo Conglomerate Near Buckhorn, Grant County, New Mexico.* U.S.Geological Survey Bull., 1763.

Gupta A.K., Fyfe W.S. (1975). *Leucite survival: the alteration to analcime.* Can. Mineral., 13, 362-363.

Han C., Zhang Q.C. (1985). *Complex action of the silver-form of clinoptilolite.* Scientia Sinica (Series B), 28, 310-322.

Han C. (1993). *Thermal Stability of Cu-clinoptilolite and its Complexing Action for Sulphide Ions.* În „Zeolites'93" Intern. Conf. of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 65.

Hanaker P., Hughes T.C. (1977). *Multielement Trace Analysis of Geological Materials with Solvent Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry*. Anal. Chem., 49, 11, 1485-1488.

Hanchar J.M., Nagy K.L., Fenter P., Finch R.J., Beno D.J., Sturchio N.C. (2000). *Quantification of minor phases in growth kinetics experiments with powder X-ray diffraction*. Amer. Mineral., vol. 85, 1217-1222.

Hancock P., Dan J.R. (1997). *Extraction and fate of phenols in soils*. Anal. Communications, 34, 377-379.

Havas J., Kecskés L., Nyirö K., Patkó M., Szöke I. (1978). *Determination of chloride, fluoride, potassium and sodium ion concentration of biological fluids with ion-sensitive micro-capillary electrodes*. Hungarian Sci. Instruments, 43, 7-14.

Hawkins D.B. (1974). *Statistical analysis of the zeolites clinoptilolite and heulandite*. Contr. Mineral. Petrol. 45, 27-36.

Hay R.L. (1963). *Stratigraphy and zeolitic diagenesis of the John Day Formation of Oregon*. Univ. California Publ. Geol. Sci., 42, 199-262.

Hay R.L. (1966). *Zeolitc reactions in sedimentary rocks*. Geol. Soc. of America Special Publication, 85.

Hay R.L. (1977). *Natural zeolites*. În: „Mineralogy and Geology of Natural Zeolites" (F.A.Mumpton eds.), Reviews in Mineralogy, vol. 4, Mineralogical Society of America.

Hay R.L., Sheppard R.A. (1977). *Zeolites in Open Hydrologic Systems*. În: „Mineralogy and Geology of Natural Zeolites" (F.A.Mumpton eds.), Reviews in Mineralogy, vol. 4, Mineralogical Society of America.

Hay R.L. (1978). *Geologic occurrence of zeolites*. În: Sand L.B., Mumpton F.A. (eds), Natural zeolites – occurrence, properties, use, Pergamon Press, 135-143.

Hay R.L., Guldman S.G. (1987). *Diagenetic alteration of silicic ash in Sealers Lake California*. Clays and Clay Minerals, 35, 449-457.

Hay R.L. (1993). *New Developments in the geology of natural zeolites*. În „Zeolites`93" International Conference of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 120-123.

Hay R.L., Sheppard R.A. (2001). *Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: an overview*. În: Bish D.L., Ming D.W. (eds), Naturale zeolites: occurrences, properties, applications. Rev.Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America, 217-234.

Hazen R.M., Finger L.W. (1979). *Polyhedral tilting: a common type of pure displacive phase transition and its relationship to analcite at high pressure*. Phase Transitions, 1, 1-22.

Head III J.W., Wilson L. (2003). *Deep submarine pyroclastic eruptions: theory and predicted landforms and deposits*. J. Vulcan. Geotherm. Research, 121, 155-193.

Hepel T. (1981). *Chloride interface with non-stoichiometric copper sulphide copper(II)-selective electrodes. Part 1. Mechanism*. Anal. Chim. Acta, 123, 151-159.

Hepel T. (1981). *Chloride interface with non-stoichiometric copper sulphide copper(II)-selective electrodes. Part 2. Exact determination of the chloride interference region*. Anal. Chim. Acta, 123, 161-173.

Hess P.C. (1966). *Phase equilibria in system K_2O-Al_2O_3-SiO_2-Al_2O_3*. Amer. J. Sci., 257, 241-270.

Hess K.F. (1983). *Refinement of a partially disordered natrolite, $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$*. Z.Kristallogr., 163, 69-74.

Hillenbrand C.D., Fütterer G. (2001). *Neogene to Quaternary Deposition of Opal on the Continental Rise West of the Antarctic Peninsula, ODP leg. 178, Sites 1095, 1096, and 1101*. Proceedings of the Ocean Drillings Program, Sci. Results, vol. 178, 1-33.

Hlavay J., Jonas K., Eleck S., Inczdey J. (1977). *Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods: I. Investigations on clay minerals.* Clays and Clay Miner., 25, 451-456.

Hlavay J., Jonas K., Eleck S., Inczdey J. (1978). *Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods: II. Investigations on quartz and feldspars.* Clays and Clay Miner., 26, 139-143.

Hlavay J., Inczdey J. (1979). *Sources of error of quantitative determination of the solid crystalline minerals by infrared spectroscopy.* Acta Chim. Budapest, 102, 11-18.

Hollas J.M. (1999). *Modern Spectroscopy.* John Wiley & Sons, Inc., Chichester, New York.

Huică I., Cehlarov A., Bîrlea L. (1973). *Noi date stratigrafice, paleogeografice şi paleoecologice privind sedimentarul oligocen-miocen din NNE Bazinului Transilvaniei.* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s.Geologie, 18, 2, 489-500, Bucureşti.

Hunger B., Matysik S., Heuchet M. (1977). *Adsorption of water on zeolites of different types.* J. Therm. Anal., 49, 553-565.

Hunt G.R., Salisbury J.W. (1970). *Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. I: Silicates Minerals.* Modern Geol., 1, 282-300.

Hunt G.R., Salisbury J.W. (1971). *Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. III: Oxides and Hydroxides.* Modern Geol., 2, 195-205.

Hunt G.R., Salisbury J.W. (1973). *Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. VI: Aditional Silicates.* Modern Geol., 4, 85-105.

Hunt G.R., Salisbury J.W. (1973). *Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. VII: Acidic Igneous Rocks.* Modern Geol., 4, 217-224.

Hunt G.R., Salisbury J.W. (1973). *Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. VIII: Intermediate Igneous Rocks.* Modern Geol., 4, 237-244.

Hunt G.R., Salisbury J.W. (1974). *Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. IX: Basic and Ultrabasic Igneous Rocks.* Modern Geol., 5, 15-22.

Ianovici V., Giuşcă D., Ghiţulescu T.P., Borcoş M., Lupu M., Bleahu M., Savu H. (1959). *Evoluţia geologică a Munţilor Metaliferi*, 743 p. Ed. Acad. R.S. România, Bucureşti.

Ianovici V., Florea N. (1963). *Tipurile de scoarţe de alterare şi răspândirea lor pe teritoriul R.P.R.* Stud. Teh. Ec., seria C: Pedologie, 11, Bucureşti.

Ianovici V., Borcoş M., Bleahu M., Patrulius D., Lupu M., Dimitrescu R., Savu H. (1976). *Geologia Munţilor Apuseni*, 631 p. Ed. Acad. R.S. România, Bucureşti.

Ianovici V., Ştiopol V., Constantinescu Em. (1979). *Mineralogie.* Ed. Didactică şi Pedagogică. Bucureşti.

Ichinose N., Kanai H., Nakamura K. (1984). *A problem in the spectrophotometric determination of dissolved total phosphorus in brackish anoxic waters.* Anal. Chim. Acta, 156, 345-349.

Iijima A., Utada M. (1972). *A critical review on the occurrence of zeolites in sedimentary rocks in Japonia.* J. Geol. Gegr., 42, 61-83.

Iijima A. (1980). *Geology of natural zeolites and zeolitic rocks.* În: Ree L.V. (eds.), Proceedings, Fifth International Conference on Zeolites, Hayden Publishers, p. 103-117. Industrial Minerals 2000: Zeolites. Industrial Minerals, December 2000: 21.

Iijima A., Oghihara S. (1993). *Temperature-time relationship of zeolitic reactions in burial diagenesis of silicic tuff in marine sequences Japan.* În „Zeolites`93" International Conference of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 126-128.

Iler R.K. (1979). *The Chemistry of Silica.* John Wiley & Sons, Inc., New York.

Ilie M. (1952). *Cercetări geologice în regiunea Cojocna – Turda – Ocna Mureşului.* D.S. Com. Geol. (1948-1949), XXXVI, 154-157, Bucureşti.

Ilie M. (1958). *Podişul Transilvaniei,* 260p. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Ilyushin G.D., Blatov V.A. (2002). *Crystal chemistry of zirconosilicates and their analogs: topological classification of MT frameworks and suprapolyhedral invariants.* Acta Cryst., B: Structural Science, B58, 198-218.

Ionesi L., Ionesi B. (1981). *Date noi asupra Sarmaţianului din partea nord-estică a Platformei Moldoveneşti (regiunea Hudeşti-Mitoc).* Mem. Şt. Acad. R.S. România, s. IV, t. IV/1, 337-351, Bucureşti.

Ionesi L., Ionesi B. (1982). *Contribution à l'étude du Bouglovien d'entre Başeu et Prut (Platforme Moldave).* An. Şt. Univ. Iaşi, s.II-b (Geol.-Geogr.), XXVIII, 29-38.

Ionesi L., Ionesi B., Petreuş I., Şabliovschi V. (1991). *Nouvelles données sur le tuf de Hudeşti (Plate-Forme Moldave).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 37-43, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Ionesi L. (1995). *Geologia unităţilor de platformă şi a Orogenului Nord-Dobrogean.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Iorga N. (1981). *Metode fizice de studiu a mineralelor şi rocilor.* Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Isac V., Hurduc N. (1994). *Chimie fizică. Cinetică chimică şi cataliză.* Ed. Ştiinţa, Chişinău.

Istocescu D., Istocescu F. (1974). *Consideraţii geologice asupra depozitelor neogene ale bazinului Crişurilor.* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., 19, 115-127, Bucureşti.

Istrate Gh., Medişan A. (1977). *Zeolites from Vlădeasa Massif.* Rev. Roum. Geol., Geophys. et Geogr., s. Geol., 21, 35-44, Bucureşti.

Istrate Gh., Medişan A., Zamîrcă A. (1979). *Contribţii la cunoaşterea chimismului zeoliţilor magmatogeni din Munţii Apuseni.* D.S. Inst. Geol. Geofiz., LXVI (1979), 53-69, Bucureşti.

Istrate Gh. (1980). *The nature and composition of Romanian zeolites.* An. Inst. Geol. Geofiz., LVI, 143-152, Bucureşti.

Itagaki M., Fukushima H., Watanobe K. (1999). *Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Analysis of Solvent Extraction Mechanism of Mn(II)-8-hydroyquinoline System.* Anal. Sci., vol. 15, 1219-1225.

Jakobsen F., Lindgreen H., Springer N. (2000). *Precipitation and floculation of spherical nano-silica in North Sea chalk.* Clay Minerals, 35, 175-184.

Jdanov S.P., Egorova E.H. (1968). *Himia ţeolitov.* Nauka, Moskwa.

Jeanrenaud P. (1961). *Contribuţii la geologia Podişului Central Moldovenesc.* An. Şt. Univ. Iaşi, secţ. II, T. VII, f.2, Iaşi.

Jeanrenaud P. (1965). *Cercetări geologice între valea Crasna şi Prut.* An. Şt. Univ. Iaşi, secţ. II, T. XI, Iaşi.

Jeanrenaud P. (1966). *Contribuţii la cunoaşterea regiunii dintre valea Siretului şi valea Bîrladului.* An. Şt. Univ. Iaşi, secţ. II, T. XII, Iaşi.

Jeanrenaud P. (1971). *Geologia Moldovei Centrale dintre Siret şi Prut* (teză de doctorat). Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Jeanrenaud P., Saraiman A. (1995). *Geologia Moldovei Centrale dintre Siret şi Prut.* Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Jeffery P.G., Wilson A.D. (1960). *A combined gravimetric and photometric procedure for determining silica in silicate rocks and minerals.* Analyst (London), 85, 478-486.

Jeffery P. (1983). *Metode chimice de analiză a rocilor.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Jercan E. (1983). *Metode de separare în chimia analitică.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Jezequel P. (1990). *Méthodes actuelles de séparation de phases minérales en laboratoire.* Manuels et Méthodes, no. 21, Ed. BRGM., 134 p.

Johnson G.K., Flotow H.E., O'Hare P.A.G., Wise W.S. (1983). *Thermodynamic studies of zeolites: natrolite, mesolite and scolecite.* Amer. Mineral., 68, 1134-1145.

Jones R.L., Dreher G.B. (1996). În *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Analysis*, p.627. Soil Society of America, Inc., American Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Joswing W., Bauer W.H. (1992). *The extreme collapse of framework of NAT topology: the crystal structure of metanatrolite (dehydrated natrolite) at 548 K.* N. Jb. Mineral. Mh., 26-38.

Kalmar I., Ionescu D. (1970). *Consideraţii asupra vulcanismului tortonian din partea de NW a masivului Preluca (judeţul Maramureş).* D.S. Inst. Geol., LVI/1, Mineral.-Petrol.-Geochim. (1968-1969), 57-82, Bucureşti.

Kalmar I. (1975). *Consideraţii asupra geologiei şi petrografiei neckului riodacitic de la Valea Chioarului (jud. Maramureş).* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 20, 2, 187-202, Bucureşti.

Karlsson H.R., Clayton R.N. (1990). *Oxygen isotope fraction between analcime and water: An experimental study.* Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 1359-1368.

Karlsson H.R., Clayton R.N. (1991). *Analcime phenocrysts in igneous rocks: primary or secondary ?* Amer. Mineral., 76, 189-199.

Karlsson H.R. (1993). *Application of oxygen and hydrogen isotopes to zeolites.* În "Zeolites'93" International Conf. of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 130-131.

Kastner M., Stonecipher S.A. (1976). *Zeolites in Pelagic Sediments of the Atlantic, Pacific and Indian Oceans.* Natural Zeolites, Tucson, Arizona, 199-217.

Kaşkai M.A., Babaev I.A. (1976). *Klinoptilolit, ego fiziceskie svoistva i genezis.* În: „Mineralî i paragenezii mineralov gornîh porod", Nauka, Leningrad, 76-90.

Kato M., Hattori T. (1998). *Ordered distribution of aluminium atoms in analcime.* Phys. Chem. Minerals, 25, 556-565.

Kawai T., Tsutsumi K. (1998). *Reactivity of silanol groups on zeolite surface.* Colloid. Polym. Sci., 276, 952-998.

Keith T.E.C., Bargar K.W. (1993). *Hydrothermal zeolite mineralization,* in U.S.Geological Survey Research Drill Holes in Yellowstone National Park, Wyoming. 4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 132-133.

Kekédy L. (1969). *Analiza fizico-chimică.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Kiseleva I., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B. (1996). *Thermochemistry and phase equilibria in calcium zeolites.* Amer. Mineral., 81, 658-667.

Kiseleva I., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (1996). *Thermochemistry of natural potassium sodium-calcium leonhardite and its cation-exchanges forms.* Amer. Mineral., 81, 668-675.

Kiss E. (1982). *Determination of silica in geological materials by atomic absorption spectrometry.* Anal. Chim. Acta, 140, 197-204.

Klug H.P., Alexander L.E. (1974). *X-ray diffraction procedures*. Wiley, New York.

Klute A. (eds.), **Dinauer R.C.** (1986). *Methods of Soil Analysis – Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America, Inc. American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA.

Knops-Gerrits P.P., De Vas D.E., Feijen E.J.P., Jacobs P.A. (1997). *Raman spectroscopy on zeolites*. Micropor. Mat., 8, 3-17.

Knözinger H., Huber S. (1998). *IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites*. J.Chem. Soc., Faraday Trans., 94(15), 2047-2059.

Koga N. (1997). *Physico-geometrical kinetics of solid-state reactions by thermal analysis*. J. Therm. Anal., 49, 45-56.

Koizumi R. (1953). *The differential thermal analysis curves and the dehydration curves zeolites*. Miner. J. (Japan), V, 1N, 36-47.

Koizumi M., Kiriyama R. (1954). *Thermal and X-ray studies on stilbite and heulandite*. Miner. J. (Japan), 334-343.

Koyama K., Takeuchi Y. (1977). *Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability*. Z. Krist., 145, 216-239.

Kowalski Z., Kubiak W. (1982). *Potentiometric titration of hydroxide, aluminate and carbonate in sodium aluminate solution*. Anal. Chim. Acta, 140, 115-121.

Krauskopf K.B. (1956). *Dissolution and precipitation of silica at low temperatures*. Geochim. Cosmochim. Acta, 10, 1-26.

Kraütner H.G., Medişan Al. (1966). *Metalaumontitul de la Ruşchiţa*. Stud. Cerc.Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 11 / 1, 183-189, Bucureşti.

Kulskaia O.A., Kozak S.A. (1972). *Spectralnoe i spectrohimiceskoe opredelenie redkih, malîh i porodoobrazşih elementov*. Ed. Nazkova Dzymka, Kiev.

Kumar M., Rathore D.P.S., Singh A.K. (2000). *Amberlite XAD-2 functionalised with o-aminofenol: synthesis and applications as extractant for copper (II), cobalt (II), cadmium (II), nickel(II), zinc (II) and lead (II)*. Talanta, 51, 1187-1196.

Kybett D.B. (1968). În: *„Treatise on Analytical Chemistry", vol. 8,* John Wiley, New York.

Ladygin V., Frolova J., Rychagow S. (2000). *Formation of composition and petrophysical properties of hydrothermally altered rocks in geothermal reservoir*. Proceedings World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan, p.2695-2699.

Lang B. (1973). *Formaţiunea vulcanogeno-sedimentară din partea nordică a Munţilor Gutâi*. Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 18, 2, 343-351, Bucureşti.

Langella A., Cappelletti P., de'Gennaro R. (2001). *Zeolites in Closed Hydrologic Systems*. În: Bish D.L., Ming D.W. (eds), Naturale zeolites: occurrences, properties, applications. Rev. Mineral. Geochem., 5. Mineralogical Society of America.

Lăcătuşu R. (2000). *Mineralogia şi chimia solului*. Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Lee C.H., Lee S.R. (1998). *Authigenic phillipsite in deep-sea manganese nodules from the Clarion-Clipperton area, NE equatorial Pacific*. Marine Geology, 48, 125-133.

Lelong F., Tardy Y., Grandin G., Trescases J.J., Boulange B. (1976). *Pedogenesis, Chemical Weathering and Processes of Formation of Some Supergene Ore Deposits*, 93-166. In: *„Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits - III. Supergene and Superficial Ore Deposits; Texture and Fabric* (K.H.Wolf, Eds.). Elsevir Scientific Publishing Company, Amsterdam.

Li J., Qiu J., Sun Y., Long Y. (2000). *Studies on natural STI zeolite: modification, structure, adsorption and catalysis*. Micropor. Mesopor. Mat., 37, 365-378.

Line C.M.B., Putnis A., Putnis C., Giampaolo C. (1995). *The dehydration kinetics and microstructure of analcime from two parageneses.* Amer. Mineral., 80, 268-279.
Liou J.G. (1971). *Analcime equilibria.* Lithos, 4, 389-402.
Lipschutz M.E., Wolf S.F., Hanchar J.M., Culp F.B. (1999). *Geochemical and Cosmochemical Materials.* Anal. Chem., 74, 1R – 20R.
Liteanu C. (1969). *Chimie analitică cantitativă. Volumetria.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
Liteanu C., Bold A., Gocan S. (1981). *Separatologie analitică.* Ed. Dacia, Cluj Napoca.
Literat L. (1983). *Cercetări asupra zeoliţilor naturali indigeni.* Simpozion „Zeoliţii în tehnologia modernă", I.P. „Gh. Asachi" Iaşi, 417-423.
Luca C. (1972). *Metode electrochimice şi optice de analiză.* Univ. Bucureşti.
Luca C. (1973). *pH-ul şi aplicaţiile lui.* Ed. Tehnică, Bucureşti.
Luca C. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
Luhr J.F., Kyser T.K. (1989). *Primary igneous analcime: The Colima minettes.* Amer. Mineral., 74, 216-223.
Lupaşcu Gh. (1998). *Geografia solurilor cu elemente de pedologie generală.* Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, 384 p.
Macarovici N. (1955). *Asupra cineritelor andezitice din partea de S a districtului Bacău.* D.S. Comit. Geol. Rom., XXVIII (extras), Bucureşti.
Macarovici N. (1960). *Contribuţii la cunoaşterea geologiei Moldovei meridionale.* An. Şt. Univ. Iaşi, secţ. II, T. IV, Iaşi.
Macarovici D. (1979). *Analiza chimică cantitativă anorganică.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
Maccá C. (2002). *pH-stat techniques in titrimetric analysis. Part 3. The principles of pH-stat chelatometric titrations.* Anal. Chim. Acta, 456, 313-323.
Majzon L. (1950). *Observaţii geologice în regiunea Apahida, Iclozel, Sic, Gădălin şi Vama Căianului.* M. All. Föld. Inst. Évi jelentese, II, 27-38, Budapest.
Marcu Gh. (1993). *Chimia modernă a elementelor metalice.* Ed. Tehnică, Bucureşti.
Marcus Y., Kertes A.S. (1969). *Ion Exchange and Solvent Extraction.* Willey-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto.
Marescott P., Vanko D.A., Cabella R. (2000). *From Oxidizing to Reducing Alteration: Mineralogical Variations Pillow Basalts from the East Flank, Juan de Fuca Ridge.* Proceedings of the Ocean Drillings Program, Scientific Results, vol. 168, 119-136.
Mariner R.H., Surdam R.C. (1970). *Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes.* Science, 170, 977-980.
Marsanich K., Banontini F., Cozzani V., Petarca L. (2002). *Advanced pulse calibration techniques for the quantitative analysis of TG-FTIR data.* Termochim. Acta, 390, 153.
Matei L., Cioran A., Constantinescu Em., Crăciun C. (1986). *Metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor. Caiet de lucrări practice.* Univ. Bucureşti.
Matei L., Cosma R., Ştefan L. (1987). *Thermodynamics of zeolitization processes from some Romanian tuffs.* Anl. Şt. Univ. Bucureşti, s. Geologie, XXXVI, 21-28.
Mattigod S.V., Zachara J.M. (1996). *Equilibrium Modeling in Soil Chemistry.* În „Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical Methods", p. 1309. Soil Science, American Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, USA.
Mazzi F., Galli E. (1978). *Is each analcime different ?* Amer. Mineral., 63, 448-460.

Mârza I. (1960). *Noi date asupra vârstei tufului de Ghiriş.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), ser. II, fasc. 1, 121-134, Cluj-Napoca.

Mârza I. (1962). *Contribuţii la petrografia tufului de Ghiriş.* Stud. Cerc. Geol., VII, 1, Bucureşti.

Mârza I. (1965). *Date noi privind petrografia, originea şi culoarea tufului de Dej.* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 10 (1), 273-281, Bucureşti.

Mârza I. (1970). *Natura petrografică a tufului de Bazna.* Studia Univ. Babeş-Bolyai, s.Geologia-Geographia, XVV, fac. 1, 121-134, Cluj Napoca.

Mârza I., Gabos L. (1970). *Prezenţa tufului de Dej în Bazinul Iara.* Bul. Soc. Geol. Rom., vol. XII, 51-60, Bucureşti.

Mârza I. (1974). *Recherches pétrographique sur le tuf de Dej du Nord du Bassin de Transylvanie.* Bull. Vulcanologique, XXXVIII, 4, 1181-1191.

Mârza I., Chintăoan I. (1975). *Cercetări petrografice asupra tufului de Dej în regiunea Bistriţa-Bîrgaie (jud. Bistriţa Năsăud).* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, T.20, 1, 41-52, Bucureşti.

Mârza I., Ghiurcă V. (1981). *Consideraţii geologice privind localizarea şi compoziţia silicolitelor ferifere de la Huta-Certeze (jud. Satu Mare).* Mem. Sect. Şt. Acad. R.S. România, IV, 2, 235-242, Bucureşti.

Mârza I., Ghergari L., Bedelean I. (1985). *Alteration of neogene volcanic tuffs from Transylvania, Romania.* VIII.-th Congr. of the Reg. Commit. on Medit. Neogen Stratigr. Sympos. on European Late Cenozoic Mineral Resources, Budapest, 360-362.

Mârza I., Ghergari L., Mirea O. (1988). *On the presence of celadonite and analcite – bearing cinerites (Dej Tuff) in the Salt Deposit from Ocna Dej (Romania).* Studia Univ. Babeş-Bolyai, s. Geologia-Geographia, 2, 77-83, Cluj-Napoca.

Mârza I., Mészároş N. (1991). *Les tufs volcaniques de Transylvanie: historiquie, valeur théorique et practique dans le développment de la géologie transylvaine.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 11-21, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Mârza I., Voiculescu L.D. (1991). *Époques volcanoclastiques sur le territoire de la Romanie.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 23-35, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj Napoca.

Mârza I., Mirea O. (1991). *Le massif eruptiff de Ciceu (Dej) – considérations pétrographiques et volcanologiques.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 147-157, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Mârza I., Anastasiu N., Seghedi I., Szakacs Al., Kovacs M., Ghergari L., Bedelean I., Şeclăman M., Nicolescu Şt., Ştefănescu N., Voiculescu L. (1991). *On the nomenclature and classification of pyroclastites.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 449-464, Univ. „Babeş-Bolyai" Cluj Napoca.

Mârza I., Niţă P., Niţă S. (1991). *Considérations sur la répartition et les sources volcaniques des principaux horizons de tufs de la dépression de Transylvanie sur la base de données de forage.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 191-199, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj Napoca.

Mârza I., Ghergari L., Mészáros N., Nagy A., Baciu C., Ivan I., Chezan S. (1991). *L'étude de tuf de Dej dans son extrémité occidentale d'affleurement (Cluj Napoca – Mera – Iara – Borzeşti) – Bassin de Transylvanie.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin Romania", Univ. Babeş-Bolyai, Cluj Napoca, 183-189.

Mârza I., Blaga V., Csilag V., Drăghiciu R., Hosu Al., Iordache C., Mirea O., Morariu C., Timiş M. (1991). *Pétrographie du tuf de Dej de la région comprise entre Ciceu-Colibiţa et Colibiţa (Département de Bistriţa-Năsăud).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 159-169, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj- Napoca.

Mârza I., Codorean Fl., Hosu Al., Plăceanu-Marian L., Marian D., Pop R., Tămaş D. (1991). *Caractérisation pétrographique synthétique des tufs volcanoques de la région Dej – Cluj-Napoca et significaion volcanologique.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 171-181, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj- Napoca.

Mârza I., Ghergari L., Mészároş N., Nagy A., Baciu C., Ivan I., Chezan S. (1991). *L`etude de tuf de Dej dans son extrémité occidentale d`affleurement (Cluj-Napoca – Mera – Iara – Borzeşti) – Bassin de Transylvanie.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 183-189, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj Napoca.

Mârza I. (1999). *Geneza zăcămintelor de origine magmatică. 4. Metalogenia hidrotermală.* Presa Universitară Clujeană.

McAndrew J. (1957). *Calibration of a Frantz Isodynamic Separator and its Application to Mineral Separation.* Proceeding The Aus. I.M.M., nr. 181, 59-73.

McBride M.B. (1986). *Magnetic Methods.* În *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods.* American Society of Agronomy – Soil Science Society of America, Madison, SUA.

McMillan P.F., Hofmeister A.M. (1988). *Infrared and Raman Spectroscopy.* În F.C.Hawthorne, eds., Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, vol. 18, 513-571, Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington D.S.

Melchior M.T., Vaughan D.E.W., Pictroski C.F. (1995). *Local Environment Fine Structure in the ^{29}Si-NMR Spectra of Faujasitic Zeolites.* J.Phys.Chem., 99, 6128-6144.

Mendelovici E. (1997). *Comparative study of the effects of thermal analysis and mechanical treatments on the structure of clay minerals.* J.Therm.Anal.,49, 1385-1397.

Meney K.M., Davidson C.M., Littlejohn D., Cotton N.J., Fields B. (1998). *Extraction of benzene, toluene, ethyl benzene, xylene and cumene from soil using methanol at elevated temperature and pressure.* Analytical Communications, 35, 173-175.

Mester Z., Cremisini C., Ghiara E., Morabito R. (1998). *Comparison of two sequential extraction procedures for metal fraction in sediment samples.* Anal. Chim. Acta, 359, 133-142.

Mester Z., Sturgeon R., Pawliszyn J. (2001). *Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation.* Spectrochimica Acta Part B, 56, 233-260.

Mészáros N. (1960). *Studiul litofacial şi paleogeografic al depozitelor marine eocene medii de la vest şi sud-vest de Cluj.* Studia Univ. Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), II, 1, 87-104, Cluj-Napoca.

Mészáros N., Nicorici E., Ianoliu C. (1977). *Nannoplanctonul şi foraminiferele de sub tuful de Dej şi semnificaţia lor stratigrafică.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXII/2, 36-42, Cluj-Napoca.

Mészáros N., Nicorici E., Ianoliu C. (1978). *Studiul de microscopie electronică al nannoplanctonului badenian de sub tuful de Dej, la Cluj-Napoca.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), 2, Cluj-Napoca.

Mészáros N., Ghergari L. (1979). *Cercetări litologice şi stratigrafice asupra depozitelor Terţiare din regiunea Rohia (Tîrgu Lăpuş).* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXIV, 2, Cluj Napoca.

Mészáros N., Şuraru N., Cosma L. (1986). *Cercetări asupra Neogenului de la Şoimeni.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXI, 1, 39-43, Cluj Napoca.

Mészáros N., Nicorici I. (1986). *Le nannoplancton badenien inferieur (langhian) du sud du Bassin Şimleu.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXI, 2, 47-51.

Mészáros N., Clichici O. (1988). *La géologie du municipe Cluj-Napoca.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXXIII, 1, 51-56, Cluj-Napoca.

Mészáros N., Petrescu I., Mârza I. (1991). *Contributions to the study of the Miocene formations bearing volcanic tuff from the colina "Iris" (Cluj-Napoca).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 55-61, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Mészáros N., Nicorici E., Ianoliu C. (1991). *Le nannoplancton et la microfaune du complex du tuf de Dej de la region Cluj-Napoca.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 73-78, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Mészáros N., Filipescu S. (1991). *Le nannoplancton du complex du tuf de Dej (Râpa Dracului).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 79-81, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Mészáros N., Şuraru N. (1991). *Le nannoplancton et les foraminiferes du complex du tuf de la région Şoimeni-Pâglişa.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 83-88, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj Napoca.

Mészáros N., Moisescu V. (1991). *Le nannoplancton du tuf de Borşa-Apahida.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 89-91, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Meyer W.M. (1985). *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 58.

Meyer W.M. (1988). *The structural classification of zeolites.* În „Occurrence, Properties, and utilization of Natural Zeolites" (D.Kallo and H.S.Sherry eds.), Akad. Kiado, Budapest, 3-18.

Meyer W.M., Olsen D.H., Baerlocher C. (1996). *Atlas of Zeolite Structure Type*, fourth ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K.

Mikheeva M.G., Pushcharovskii D.Yu., Khomyakov A.P., Yamnova N.A. (1986). *Crystal structure of tetranatrolite.* Sov. Phys. Crystallogr., 31, 254-257.

Milkey R.G. (1960). *Infrared spectra of some tectosilicates.* Amer.Mineral., 45, 9-10, 990.

Millero F. (2001). *Speciation of metals in natural waters.* Geochem.Transactions, 8, 16-24.

Ming D.W., Allen E.R. (2001). *Use of Natural Zeolites in Agronomy, Horticulture, and Environmental Soil Remediation.* În: Bish D.L., Ming D.W. (eds), Naturale zeolites: occurrence, properties, applications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America, 217-234.

Ming D.W., Boettinger J.L. (2001). *Zeolites in Soil Environments.* În: Bish D.L., Ming D.W. (eds), Naturale zeolites: occurrence, properties, applications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America.

Miyashiro A. (1994). *Metamorphic Petrology.* UCL Press Limited, London.

Mohamed M.M., Gomaa N.S., El-Moselhy M., Eissa N.A. (2003). *Comparison of the structural properties of isomorphously substituted Fe in mordenite zeolites preparated by different method.* J. Coll. Interf. Sci., 259, 331-337.

Moisescu V., Popescu Gh. (1967). *Studiul stratigrafic al formaţiunilor paleogene şi miocene din regiunea Chinteni-Baciu-Sînpaul (nord-vestul Transilvaniei).* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., ser. Geol., 12/1, 211-223, Bucureşti.

Mondale K.D., Carland R.M., Aplan F.F. (1995). *The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites.* Miner. Engin., 4, 4/5, 535-548.

Morlay C., Cromer M., Mouginot Y., Vittori O. (1999). *Potentiometric study of Cd(II) and Pb(II) complexation with two weight poly(acrylic acids); comparison with Cu(II) and Ni(II).* Talanta, 48, 1159-1166.

Moroz N.K., Afanassyev I.S., Furseno B.A., Belytskii I.A. (1998). *Ion mobility and dynamic disordering of water in analcime.* Phys. Chem. Minerals, 25, 282-287.

Motaş I.C. (1956). *Contribuţiuni la studiul geologiei Maramureşului (Bazinul Văii Izei).* D.S. Com. Geol., XL, 24, Bucureşti.

Mozgawa W., Starz M., Rokita M. (1999). *Spectroscopic studies of different aluminosilicate structure.* J. Molec. Struc., 511 / 512, 251-257.

Mozgawa W. (2000). *The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites.* J. Molec. Struct., 555, 299-304.

Mozgawa W. (2001). *The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites.* J. Molec. Struct., 596, 129-137.

Mumpton F.A. (1960). *Clinoptilolite redefined.* Amer. Mineral., 45, 351-369.

Mumpton F.A. (1977). *Natural Zeolites.* În: „Mineralogy and Geology of Natural Zeolites" (F.A.Mumpton eds.), Reviews in Mineralogy, 4, Mineralogical Society of America.

Mureşan I., Şuraru M., Şuraru N. (1975). *Contribuţii la caracterizarea unor piroclastite din senonianul Bazinului Borod.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XIX/2, 25-35, Cluj-Napoca.

Mureşan I. (1975). *Contribuţii la petrologia unor tufuri tortoniene din Bazinul Şimleului.* Studia Univ. Babeş-Bolyai, s. Geol.-Geogr., XX, 10-16, Cluj-Napoca.

Mureşan I., Ghergari L., Bedelean I. (1986). *Contributions à la petrographie des tufs volcaniques néogénes du bassin de Vad-Borod.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXXI/1, 67-77, Cluj-Napoca.

Mureşan M. (1967). *Asupra prezenţei unor tufuri sudate în vulcanitele neogene din partea de nord a masivului Poiana Ruscă.* D.S. Com. Geol. Rom., LIII / 1 (1965-1966), 101-111, Bucureşti.

Mutihac V. (1956). *Cercetări geologice în regiunea Dragomireşti Botiza.* D.S. Com. Geol., XL, 20, Bucureşti.

Mutihac V., Ionesi L. (1974). *Geologia României,* 646 p. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Mutihac V. (1990). *Structura geologică a teritoriului României,* 420p. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Naboko S.I. (1963). *Condiţiile de metamorfism hidrotermal actual al rocilor vulcanice.* Anal. Româno-Sovietice, s. III: Geologie-Geografie, XVII / 1 (54), 28-44.

Nagy L. (1960). *Date noi asupra geologiei regiunii dintre Tg. Mureş şi Ulieş, cu privire specială asupra stratigrafiei şi tectonicii regiunii.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), 1, 05-120, Cluj-Napoca.

Nakamuta Y. (1993). *Crystal Chemistry of Diagenetic Heulandite-Group Zeolites from Tertiary sedimentary Rocks.* În „Zeolite'93" International Conf. on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 146-147.

Neacşu Gh. (1969). *Bentonitele din regiunea Alba Iulia – Ocna Mureşului.* Ed. Acad. R.S. România, Bucureşti.

Neagu Th., Alexandrescu G., Frunzescu D., Nica M. (1991). *Turonian tuffs, tuffites and bentonites from the Buzău and Teleajen valleys (East Carpathians).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 285-291, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Nedumov N.A. (1970). *Differential Thermal Analysis* (R.C.MacKenzie, eds.). Academic Press, New York.

Negoiu D. (1972). *Tratat de chimie anorganică*, vol. II. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Negoiu D., Negoiu M. (1987). *Structura combinaţiilor anorganice.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Nichiforescu H., Nichiforescu T. (1973). *Un nou nivel de cinerite în orizontul cenuşiu (Helvetian superior) din depresiunea pericarpatică – zona de curbură.* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, T.18, nr. 2, 569-576, Bucureşti.

Nichiforescu H. (1991). *Les bentonites et les argiles bentonitiques des dépots Pliocéne superieurs de la Depression Gétique (partie centrale).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 341-348, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj Napoca.

Nicorici E., Sagatovici Al. (1970). *Contribuţii la cunoaşterea faunei tortoniene de la Minişul de sus (Bazinul Zarand).* Bul.Soc. de Şt.Geol. din R.S.R., XII, Bucureşti.

Nicorici E. (1972). *Stratigrafia Neogenului din sudul bazinului Şimleu.* Ed. Acad. R.S. România, Bucureşti.

Nicorici E., Petrescu I., Mészáros N. (1979). *Contribuţii la cunoaşterea Miocenului inferior şi mediu de la Coasta cea Mare (Cluj-Napoca).* St. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., t.24, Bucureşti.

Nicorici E., Petrescu I., Todros C., Munteanu A. (1981). *Contribuţii la cunoaşterea depozitelor neogene purtătoare de cărbuni din zona Caransebeş.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXVI/1, 31-41.

Nicorici E., Vedinaş P. (1988). *Contributions à la connaissance du Badenien de la bordure sud-est des Monts Meseş / Pria – Poieniţa – Stîrci, Bazinul Şimleului).* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXXIII, 1, 39-45, Cluj-Napoca.

Niţă Pion-Petre (1972). *Raport geologic de exploatare pentru tufuri în regiunea Tiocu de Sus – Tiocu de Jos, jud. Cluj.* Arh. I.P.E.G. Cluj-Napoca.

Niţă Pion-Petre (1972). *Lucrări de cercetare geologică pentru tufuri vulcanice în perimetrul Pîglişa-Stoiana-Comeşti, jud. Cluj* (raport şi proiect 156 / 1978). Arh. I.P.E.G. Cluj-Napoca.

Niu A., Ishida H. (2000). *Different Rates of Smectite Illization in Mudstones and Sandstones from the Niigata Basin, Japan.* Clay Minerals, 35, 163-173.

Oinuma K., Hayashi H. (1967). *Infrared absorption spectra of some zeolite from Japan.* J. Tokyo Univ. General. Educ. (Nat. Sci.), 8, 1-12, Tokyo.

Oncescu N. (1965). *Geologia României.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Opfermann J.R., Kaisersberger E., Flammersheim H.J. (2002). *Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations.*Thermochim. Acta, 391,119-127.

Órfão J.J.M., Martinas F.G. (2002). *Kinetic analysis of thermogravimetric data obtained under linear temperature programming – a method based on calculations of the temperature integral by interpolation.* Thermochim. Acta, 390, 195-211.

Özkan M.H., Akçay M. (2002). *Determination of Calcium, Magnesium and Aluminium in Magmatic Rocks after Ultrasonic Leaching by Flame AAS.* Turk.J.Chem., 26, 711-724.

Pabalan R.T., Griffin T.J. (1993). *Thermodynamics of ion-exchange between clinoptilolite and aqueous solutions of Na^+/K^+ and Na^+/Ca^{2+}.* În „Zeolites'93" Intern. Conf. of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 149-151.

Pabalan R.T., Bertetti F.P. (2001). *Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites.* În Bish D.L., Ming D.W. (eds.), Natural Zeolites: occurrence, properties, aplications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America.

Padro P., López-Sánchez J.F., Rauret G. (1998). *Characterisation, validation and comparation of three methods for the extraction of phosphate from sediments.* Anal. Chim. Acta, 376, 183-195.

Papiu C.V., Alexandrescu Gr., Iosof V., Popescu Fl., Neacşu V. (1984). *L'étude chimique-minéralogique des schistes argileux bigarrés (Vranconien-Turonien) des parties centrale et septentrionale des Carpathes Orientales.* D.S. Inst. Geol., Geofiz., LXVIII, 1, 321-329, Bucureşti.

Parkes G.M.B., Barnes P.A., Charskey E.L. (1999). *New Concepts in Sample Controlled Thermal Analysis: Resolution in the Time and Temperature Domanins.* Anal. Chem., 71, 2482-2487.

Passaglia E., Sheppard R.A. (2001). *The Crystal Chemistry of Zeolites.* În: Bish D.L., Ming D.W. (eds.), Natural Zeolites: occurrence, properties, applications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America.

Passaglia E., Galli E., Gualtieri A.F. (2002). *Variations of the physical and chemical properties in cation exchanged phillipsite.* In: Collea C., Mumpton F.A. (eds.). Natural zeolites for the third millennium. De Frede, Naples, Italy, 259-267.

Paucă M. (1964). *Bazinul neogen al Silvaniei.* An. Com. Geol., XXXIV/1, 39-1001, Bucureşti.

Paucă M. (1973). *Bazinul Şimleului – geneză şi evoluţie.* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 20, 1, 75-88, Bucureşti.

Paukov I.E., Morozov N.K., Kovalevskaya Zu.A., Belitsky I.A. (2002). *Low-temperature thermodynamic proprieties of disordered zeolites of the natrolite group.* Phys. Chem. Minerals, 29, 300-306.

Pârvu G., Mocanu Gh., Hibomvschi C., Grecescu A. (1977). *Roci utile din România.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Pechar F., Rykl D. (1985). *Infrared spectra of natural zeolites.* Rozpr. Ceskol. Akad. Ved, Praha.

Pechar F. (1988). *The crystal structure of natural monoclinic analcime ($NaAlSi_2O_6.H_2O$).* Zeits. Krist., 184, 63-69.

Pechar F. (1989). *Crystalochemistry of analcime.* Acta Univ. Carolinae, 4, 469-487.

Pelmenschikov A.G., van Wolput J.H.M.C., Janchen J., van Santen R.A. (1995). *(A, B, C) Triplet of Infrared OH Bands of Zeolitic H-Complexes.* J. Phys. Chem., 99, 3612-3617.

Perescu N.E. (1985). *Chimia extracţiei cu solvenţi şi aplicaţii.* Ed. Acad. RSR, Bucureşti.

Perkins A.M., Maher B.A. (1993). *Rock magnetic and paleomagnetic studies of British speleothems.* J. Geomagn. Geoelectr., 45, 143-153.

Perkins A.M. (1996). *Observations under electron microscopy of magnetic minerals extracted from speleothems.* Earth and Planetary Science Letters, 139, 281-289.

Petrescu I., Nicorici E. (1987). *La presence du miocene inferieur a charbons dans la forages du ouest du Basin Vad-Borod (Nord-Ouest de la Roumanie).* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXXIII, 1, 13-19, Cluj-Napoca.

Petreuş I. (1977). *Petrologia rocilor sedimentare.* Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi (curs litogr.).

Petrov O.E. (1993). *Ion-exchange control on clinoptilolite a powder X-ray diffractometer approach.* „Zeolite '93" Intern. Conf. of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 156-157.

Petrov O.E. (1993). *Clinoptilolite Stability During Thermal Activation.* În „Zeolite'93" International Conf. on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 158-160.

Petrova N.L., Filizova L.D., Kirov G.N. (1993). *Calorimetric study of Na-K ion-exchange in clinoptilolite.*„Zeolite'93" Intern.Conf. of Natural Zeolites, Boise,Idaho, USA, 160-162.

Pietrzyk D.J., Franck C.W. (1981). *Chimie analitică.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Pipping F. (1966). *The dehydration and chemical composition of laumontite.* Mineral Society, India IMA, 1, 159-166.

Pop D., Bedelean I., Bedelean H. (2003). *XRD investigation of the clay fraction in some Romanian zeolitic volcanic tuffs and diatomites.* Studia Univ. Babeş-Bolyai, s. Geologia (Special Issue), 90-91.

Pop N., Pop V., Kovacs P.P. (1982). *Date mineralogice, petrografice şi geochimice asupra tufurilor vulcanice zeolitice din bazinele Şimleu, Oaş şi Izei.* Mine. Petrol. Gaze, 33, 4, Bucureşti.

Pop N., Bîlcu T., Damian Gh., Bernard Al. (1991). *Tufs volcaniques badéniens de la zone de Cavnic.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin Romania", Univ. Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, 253-260.

Pop N., Damian Gh., Pop V. (1991). *La geochimie du processus de zeolitisation des tufs volcaniques du bassin de Maramureş.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 317-323, Univ. „Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca.

Popa Gr., Croitoru V. (1971). *Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Popa Gh. (2002). *Hidrogeochimie.* Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Popescu F., Codarcea V., Asvadurov H. (1975). *Mineralogical composition of some tufaceous deposits rich in exchangeable potassium.* St. Teh. Ec., 14, Bucureşti.

Popescu F., Asvadurov H. (1978). *La clinoptilolite dans les tufs de Transylvanie.* St. Teh. Ec., I, 14, 131-142, Bucureşti.

Popescu Gh. (1975). *Etude des foraminifères du Miocène inférieur et moyen du nord-ouest de la Transylvanie.* Mem. Inst. Geol. Geofiz., XXIII, 1-121, Bucureşti.

Popescu Gh., Marinescu Fl. (1978). *Le Badénien de la Dépression de Transylvanie et de la partie orientale de la Dépression Intracarpatique.* Chronostrat. Neostrat., Miozän M4 Badénien, VEDA, Bratislava, VI, 86-89.

Popescu R. (1982). *Metode fizico-chimice de analiză în geochimie* (note de curs şi lucrări practice). Univ. Bucureşti, Facultatea de Geologie-Geografie.

Popovici E. (1996). *Studii spectroscopice RMN şi RES pe materiale zeolitice.* Ed. „Zecasin", Bucureşti.

Potts Jr. W.J. (1963). *Chemical infrared spectroscopy. Vol. 1. Techniques.* John Wiley & Sons, Inc., New York.

Pournaghi M.H., Fatemi B.M. (2000). *Simultaneous determination of ferric, ferrous and total iron by extraction differential pulse polarography: application to the speciation of iron in rocks.* Microchem. Journal, 65, 199-207.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis.* CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.

Pyper J.W. (1985). *The determination on moisture in solids. Selective reviews.* Anal. Chim. Acta, 170, 159-175.

Ramachandran R., Gupta P.K. (1985). *An improved spectrophotometric determination of silicate in water based of molybdenum blue.* Anal. Chim. Acta, 172, 307-311.

Ramesh A., Mohan K.R., Seshaiah K. (2002). *Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices.* Talanta, 57, 243-252.

Ray G.E. (1990).*The Geochemistry of Early Cretaceous Volcanic Rocks on the West Side of Harrison Lake, Southern British Columbia (92H/12).* Geological Fieldwork 1990, Paper 1991-1, British Columbia Geological Survey Branch.

Răcătăianu P., Petruţ G., Mogoş P.A. (1991). *The volcanic zeolitic tuffs north of Cluj-Napoca and their economic utility.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 311-315, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj Napoca.

Rădan S., Nicorici Al., Mănescu S. (1995). *Clay minerals and Zeolitic Occurrence.* În „Third Symposium on Mineralogy" – Excursion Gude (Gh. Udubaşa eds.), 65-77.

Rădulescu D., Dimitrescu R. (1965). *Mineralogia topografică a României.* Ed. Acad. RSR, Bucureşti.

Rădulescu D., Anastasiu N. (1979). *Petrologia rocilor sedimentare.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Rădulescu D. (1981). *Petrologie magmatică şi metamorfică.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Rădulescu D., Dimitrescu R. (1982). *Petrologia endogenă a teritoriului R.S. România.* Ed. Univ. Bucureşti.

Răileanu Gr. (1951-1952). *Cercetări geologice în regiunea Cluj-Apahida.* D.S. Com. Geol., vol. XXXIX, Bucureşti.

Răileanu Gr. (1952). *Comunicarea preliminară asupra geologiei regiunii Apahida – Mociu.* D.S. Inst. Geol., XXXVI, 151-154, Bucureşti.

Răileanu Gr., Saulea Em. (1955). *Contribuţii la orizontarea şi cunoaşterea variaţiilor de facies ale Paleogenului din regiune Cluj-Jibou, NW-ul Bazinului Transilvaniei.* Rev. Univ. „C.I.Parhon", 8, 233-245, Bucureşti.

Răileanu Gr. (1956). *Prezenţa Buglovianului în regiunea Apahida.* An. Univ. „C.I.Parhon", Ser. Şt. Nat., 159-163, Bucureşti.

Răileanu Gr. (1959). *Recherches géologiques dans la région Cluj – Apahida – Sic.* C.R. Com. Geol., XXXIX (1949-1952), 227-231, Bucureşti.

Rimstidt J.D., Barnes H.L. (1980). *The kinetics of silica-water reactions.* Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1683-1699.

Robie R.A., Hemingway B., Fisher J.R. (1978). *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and Higher Temperatures.* Geological Survey Bulletin 1452, Washington D.C.

Rodiguez-Fuentes G., Ruiz-Salvador A.R., Mir M., Picazo O., Quimtana G., Delgado M. (1998). *Thermal and cation influence on IR vibrations of modified natural clinoptilolite.* Micropor. Mesopor. Mat., 20, 269-281.

Roman I., Cindea Al., Bărbat A., Tautu G., Bengeanu M., Suvaiala L., Bidian V., Georgescu A. (1983). *Modificarea proprietăţilor tufurilor vulcanice zeolitizate de tip clinoptilolit prin tratamente chimice şi termice.* Simpozion „Zeoliţii în tehnologia modernă", I.P. „Gh.Asachi" Iaşi, 384-394.

Sagatovici Al. (1967). *Contribuţii la studiul piroclastitelor din bazinul Oaşului.* Anal. Univ. Bucureşti, ser. Geol.-Geogr., XVI, 2.

Sagatovici Al., Anastasiu N. (1972). *Studiul piroclastitelor de la Minişul de Sus (Baz. Zarandului).* An. Univ. Bucureşti, Geol., XXI, 31-41.

Saleh M.B., Hassan S.S.H., Abdel Gaber A.A., Abdel Kream N.A. (2001). *Novel potentiometric membrane sensor for selective determination of aluminium(III) ions.* Anal. Chim. Acta, 434, 247-253.

Samczynski Z., Dybczynski R. (1997). *Some examples of the use of amphoteric ion-exchange resins for inorganic separations.* J. Chromatograph. A, 789,157-167.

Sand L.B., Mumpton F.A. (1976). *Natural Zeolites.* Pergamon Press, New York.

Sani A., Cruciani G., Gualtieri A.F. (2002). *Dehydration dynamics of Ba-phillipsite: an in situ synchotron powder diffraction study.* Phys. Chem. Minerals, 29, 351-361.

Saulea Em. (1967). *Geologie istorică.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Sauriana J., López-Aviles E., Le Moole A., Hernández-Cassou S. (2002). *Determination of calcium and total hardness in natural waters using a potentiometric sensor array.* Anal. Chim. Acta, 464, 89-98.

Savage D., Rochelle C., Moore Y., Milodowski A., Bateman K., Bailey D., Mihara M. (2001). *Analcime reactions at 25-90°C in hyperalkaline fluids.* Mineral. Mag., 65(5), 571-587.

Savin S.M., Feng X. (1993). *Oxygen isotope study of naturally occurring zeolites: a review.* 4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 178-180.

Savu Al. (1981). *Ţara Oaşului. Tipuri genetice de relief şi utilitatea lor economică.* Studia Univ. Babeş-Bolyai, Geologia-Geographia, XXVI (1), 48-58, Cluj-Napoca.

Savu N., Neacşu Gh. (1962). *Vulcanismul neogen din bazinul Zarand.* D.S. Com. Geol., XLVII, Bucureşti.

Savul M., Ababi V. (1955). *Zeolitizarea artificială a rocilor.* Stud. Cerc. Acad. Iaşi, seria I, VI, 3-4, Iaşi.

Sawada S., Osakai T. (1997). *Mechanism of Electrochemical Solvent Extraction of Divalent Metal Ions With Quinolin-8-ol.* The Anlayst, 122, 1597-1600.

Sayari A., Liu P. (1997). *Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress.* Micropor. Mat., 12, 149-177.

Šefčik J., McCormick A.V. (1999). *Prediction of crystallization diagrams for synthesis of zeolites.* Chem. Eng. Sci., 54, 3513-3519.

Segal E., Fătu D. (1983). *Introducere în cinetica neizotermă.* Ed. Acad. RSR, Bucureşti.

Seghedi I., Pomârleanu V. (1983). *Zeoliţii din caldera Călimani.* Simpozion „Zeoliţii în tehnologia modernă", I.P. „Gh.Asachi" Iaşi, 402-409.

Seghedi I., Szakács Al. (1991). *„The Dej tuff" from Dej-Ciceu area: some petrographical, petrochemical and vulcanological aspects.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 135-146, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Senderov E., Kitarov N.I. (1971). *Synthesis of thermodynamically stable zeolites in the Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O system.* Adv. Chem. Serv., 1001, 149-154.

Senderov E., Vorobieva I.G. (1984). *Experimental study analcime stability in the presence of quartz.* Dokl. Akad. Nauk SSSR, 275, 1491-1494.

Senderov E. (1988). *Physical-chemical aspects of zeolite formation in nature.* În „Occurrences, Properties, and Utilization of Natural Zeolites" (D.Kallo and H.S.Sherry eds.), Akad. Kiado, Budapest, 111-147.

Senderov E. (1993). *Synthesis and stability of natural zeolites analogs: review.* În „Zeolites`93" Internat. Conference of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 182-183.

Seracu D. (1989). *Îndreptar de chimie analitică.* Ed. Tehnică, Bucureşti, 351 p.
Sewry J.D., Brown M.E. (2002). *„Model-free" kinetic analysis ?* Thermochim. Acta, 390, 217-225.
Shapiro L., Brannock W.W. (1962). *Rapid analysis of silicate, carbonate, and phosphate rocks.* U.S. Geol. Surv. Bull., 1144-A, U.S. Gov. Print. Office, Washington.
Shapiro L. (1975). *Rapid analysis of silicate, carbonate, and phosphate rocks.* U.S. Geol. Surv. Bull., 1401, U.S. Gov. Print. Office, Washington.
Sheppard R.A., Gude A.J. (1968). *Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuff of Pleistocene Lake Tecopra, Ingo County, California.* U.S.Geol. Survey Prof. Paper, 597.
Sheppard R.A. (1970). *Calcic silicious chabazite from the John Day Formation, Grant County, Oregon.* U.S.Geol. Survey Prof. Paper, 700-D.
Sheppard R.A., Gude A.J. (1973). *Zeolites and Associated Authigenic Silicate Minerals in Tuffaceous Rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona.* Geol. Survey Prof. Paper, 830.
Sheppard R.A. (1991). *Zeolitic diagenesis of tuffs in the Miocene Chalk Hills Formation, Western Snake River Plain, Idaho.* U.S.Geol. Survey Bull., 1963.
Sheppard R.A. (1993). *Geology and diagenetic mineralogy of the Castle Creek Zeolite Deposit and the Ben-Jill Bentonite Deposit, Chalk Hills Formation, Oreana, Idaho.* În „Zeolites`93" International Conference of Natural Zeolites, Boise, Idaho, USA, 14-25.
Sheppard, R.A., Simandl G.J. (1999). *Open-System Zeolites D01.* În Selected British Columbia Mineral Deposits Profiles, vol. 3, Industrial Minerals, G.M.Simandl, Z.D.Hora and D.V.Lefebure, Eds., British Columbia Ministry of Energy and Mines, Open File 1999-10.
Sheppard, R.A., Simandl G.J. (1999). *Closed-Basin Zeolites D02.* În Selected British Columbia Mineral Deposits Profiles, vol. 3, Industrial Minerals, G.M.Simandl, Z.D.Hora and D.V.Lefebure, Eds., British Columbia Ministry of Energy and Mines, Open File 1999-10.
Sheppard R.A., Hay R.L. (2001). *Formation of zeolites in Open Hydrological Systems.* În: Bish D.L., Ming D.W. (eds), Naturale zeolites: occurrence, properties, applications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America.
Sherman J.D. (1998). *Synthetic zeolites an other microporous oxides molecular sieves.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA, vol. 96, 3471-3478.
Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H. (1998). *Chimie anorganică.* Ed. Tehnică, Bucureşti.
Sidheswaran P., Bhat A.N. (1997). *Impact of zeolitic water content on exchange of calcium ions.* Thermochim. Acta 298, 55-58.
Silber A., Bar-Yosef B., Singer A., Chen Y. (1994). *Mineralogical and chemical composition of three tuffs from northern Israel.* Geoderma, 63, 123-144.
Silber A., Bar-Yosef B., Chen Y. (1999). *pH-dependent kinetics of tuff dissolution.* Geoderma, 93, 125-140.
Simionescu I. (1920). *Sur la présence des cendres andésitiques a la base du Sarmatian de Dorohoi.* Acad. Rom. Bul. Sec. Şt., VI, 2/4, 67-71, Bucureşti.
Skinner H.A. (1962). *Experimental Thermo chemistry, vol. II.* Interscience, New York.
Slavin M. (1971). *Emission Spectrochemical Analysis.* Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto.

Smeda A., Zyrnicki W. *(2002). Application of sequential extraction and the ICP-AES method for study of the partitioning of metals in fly ashes.* Microchem. Journal, 72, 9-16.

Smirnov K.S., Bougeard D. (1995). *Molecular-Dynamical Calculation of Vibrational Spectra Application to Zeolites.* J. Molec. Struct., 348, 155-158.

Smirnov K.S., van de Graaf B. (1996). *On the origin of the band at 960 cm^{-1} in the vibrational spectra of Ti-substituted zeolites.* Micropor. Mat., 7, 133-138.

Smith A.L. (1979). *Applied infrared spectroscopy: fundamentals, techniques, and analytical problem – solving.* Chemical Analysis, vol. 54. Jhon Wiley & Sons, Inc., New York.

Smith J.D., Milne P.J. (1981). *Spectrophotometric determination of silicate in natural water by formation of α-molybdosilicic acid and reduction with a tin(IV)-ascorbic acid-oxalic acid mixture.* Anal. Chim. Acta, 123, 263-270.

Smith E.I., Sánchez A., Keenan D.L. (2002). *Stratigraphy and geochemistry of volcanic rocks in the Lava Mountains, California: Implications for the Miocene development of the Galock fault.* Geological Society of America, Memoir 195.

Smothers W.J., Chiang Y. (1966). *Handbook of differential thermal analysis.* Chem. Publ. Co., Inc., New York.

Sokolov V.A., Tarascosnikov N.S., Keletev N.V. (1966). *Site moleculare.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Sparks D.L. (eds.), **Bartels J.M.** (1996). *Methods of Soil Analysis – Part 3: Chemical Methods.* Soil Science Society of America, Inc. American Society of agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA.

Stefánsson A., Gislason S.R. (2001). *Chemical Weathering of Basalts, Southwest Iceland: Effect of Rock Crystallinity and Secondary Minerals on Chemical Fluxes to the Ocean.* Amer. J. Sci., 301, 513-556.

Stoch L. (1997). *Chemical component exchange and transport phenomena accompanying phase transformations in minerals and materials.* J. Therm. Anal., 49, 1433-1440.

Stöhl K., Hanson J.C. (1994). *Real time X-ray synchrotron powder diffraction studies of the dehydration processes in scolecite and mesolite.* J.Appl.Crystallogr.,27,543-550.

Stöhl K., Artioli G., Hansson J.C. (1996). *The dehydration process in zeolite laumontite: a real-time synchrotrone X-ray powder diffraction study.* Phys. Chem. Miner., 23, 328-336.

Stoica L. (1997). *Flotaţia ionică şi moleculară. Bazele teoretice, metode şi aplicaţii.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Strickland J.D.H. (1952). *The preparation and properties of silicomolybdenic acid. III. The combination of silicate and molybdate.* J. Am. Chem. Soc., 74, 872-876.

Stubican V. (1961). *Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates.* Amer. Mineral., 46, 32-52.

Stubican V., Roy R. (1961). *Infrared spectra of layer-structure silicates.* J. Am. Ceram. Soc., 44, 625-627.

Stumbea D. (1999). *Alterarea supergenă a rocilor şi mineralelor.* Ed.Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Surdam R.C. (1977). *Zeolites in Closed Hydrologic Systems.* În: „Mineralogy and Geology of Natural Zeolites" (F.A.Mumpton eds.), Rev. Mineral., 4, Mineralogical Society of America.

Surdam R.C., Sheppard R.A. (1978). *Zeolite in saline, alkaline lake deposits.* În „Natural Zeolites: Occurrence, Propoerties, Use" L.B.Sand and F.A.Mumpton eds., Pergamon Press, Elmsford, New York, 145-174.

Szakács Al., Seghedi I. (1991). *Accretionary lapilli tuffs in the Harghita Mts.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 217-222, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Szakács Al. (2003). *Mineral chemistry of the primary magmatic mineral assemblage of the „Dej tuff" (Romania).* Studia Univ. Babeş-Bolyai (Special Issue), 116-120.

Szöke A. (1965). *Observaţii petrografice, microtectonice şi structurale în regiunea văi Ilbei (Munţii Gutâi).* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogra., s. Geologie, 10, 2, 389-398, Bucureşti.

Szöke A. (1965). *Cercetări petrografice şi structurale petrologice în valea Chiuzbaia şi în împrejurimi (Baia Mare).* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogra., s. Geologie, 10, 2, 411-419, Bucureşti.

Szolóki I., Török S.B., Injuk J., van Grieken R.E. (2002). *X-ray Spectrometry.* Anal. Chem., 74, 2895-2918.

Şabliovschi V. (1996). *Probleme speciale de geochimie.* Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Şeclăman M. (1981). *Termodinamica sistemelor şi proceselor minerale.* Ed. Acad. RSR, Bucureşti.

Şuraru N. (1961). *Contribuţii la cunoaşterea microfaunei unor depozite miocene din imediata apropiere a oraşului Cluj.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), 1, 111-121, Cluj Napoca.

Şuraru N. (1971). *Asupra limitei paleogen / neogen în nord-vestul Depresiunii Transilvaniei.* Bul. Soc. Şt. Geol. RSR, XIII, Bucureşti.

Tan K.H., Hajek B.F., Barshad I. (1986). *Thermal Analysis Techniques.* În: „Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Analysis", Agronomy Monography no. 9 (2nd Edition). American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.

Tanaka H., Yamasaki N., Muratani M., Hino R. (2003). *Structure and formation process of (K, Na)-clinoptilolite.* Minerals Research Bulletin, 38, 713-722.

Terakado Y., Fujitani T. (1998). *Behaviour of the earth elements and other trace elements during interaction between acidic hydrothermal solutions and silicic rocks, south-western Japan.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 62, 11, 1903-1917.

Tewari P.K., Singh A.K. (1999). *Amberlite XAD-2 functionalised with chromotropic acid: synthesis of a new polymer matrix and its applications in metal ion enrichment for their determination by flame atomic absorption spectrometry.* The Analyst, 124, 1847-1851.

Tewari P.K., Singh A.K. (2001). *Synthesis, characterization and applications of pyrocathecol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS).* Talanta, 53, 823-833.

Timerbaev A.R. (2001). *Element speciation analysis by capillary electrophoresis: what are the hints on becoming a standard analytical methodology ?* Anal. Chim. Acta, 433, 165-180.

Tîrşu M., Maior E., Petre I. (1991). *Possibilités d'utilisation du tuf de Mirşid (Département de Sălaj) dans les masses ceramiques.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 409-415, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Titley S.R. (1982). *The style and progress of mineralization and alteration in porphyry copper systems, American Southwest.* În: Advances in Geol. of the Porphyry Copper

Deposits, South-eastern North America. Univ. of Arizona Press, Tucson, AZ (Titley, SR, edit.).

Todor D.N. (1972). *Analiza termică a mineralelor.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Török T., Zimmer K. (1972). *Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of I-Transformation.* Akad. Kiado, Budapest.

Town R.M., Filella M. (2002). *Crucial role of the detection window in metal ion speciation analysis in aquatic systems: the interplay of thermodynamic and kinetic factors as exemplified by nickel and cobalt.* Anal. Chim. Acta, 466, 285-293.

Tripathi A., Parise J.B. (2002). *Hydrothermal synthesis and structural characterization of the aluminogermanate analogues of JBW, montesomite, analcime and paracelsian.* Micropor. Mesopor. Mat., 52, 65-78.

Tudoran P. (1983). *Ţara Zarandului – studiul geoecologic.* Ed. Acad. RSR, Bucureşti.

Turner N.H. (2000). *Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy.* Anal. Chem., 72, 12, 99R-110R.

Ţueva M.N. (1954). *Practicescoe rukovodstvo po razdeleniu mineralov v teajelih v jidkosteah i soleah.* Nedra, Moskva.

Udubaşa Gh. (eds.) (1995). *Minerals and Mineral Occurrence in the Baia Mare Mining District. Excursion Gides – Third Symposium on Mineralogy, Baia Mare.* Rom. J. Mineralogy, vol. 77 – supliment, nr. 2, Bucureşti.

Umezawa Y., Umezawa K., Büchlmann P., Hamada N., Aoki H., Akanishi J., Sato M., Xiao K.P., Nishimura Y. (2002). *Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part II. Inorganic anions.* IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem., 74, 923-994.

Utada M. (2001). *Zeolites in Hydrothermally Altered Rocks.* În: Bish D.L., Ming D.W. (eds), Naturale zeolites: occurrence, properties, applications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America.

Utada M. (2001). *Zeolites in Burial Diagenesis and Low-grade Metamorphic Rocks.* În „Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications" Rev. Mineral. Geochem., 45 (D.L.Bish and D.W.Ming eds.), Mineralogical Society of America.

Valaczkai T. (1991). *Contributions to the study of the response signal of the volcanic tuffs in the Transylvanian Basin on electric logs.* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 365-373, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj Napoca.

Valueva G.P. (1981). *The dependence of thermostability of heulandite-group zeolites on their chemical composition.* Izvestya SOAN SSSR, ser. Khim., 9, 147-148.

Valueva G.P. (1981). *Thermochemical study of clinoptilolite rehydration.* Izvestya SOAN SSSR, ser. Khim., 9, 33-37.

Valueva G.P., Belitsky I.A., Seryotkin Y.V. (1985). *Heats of rehydration and phase transitions for heulandite-group zeolites.* Proceedings of the 4th Bulgarian-Soviet symposium on natural zeolites. Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 48-53.

Valueva G.P. (1990). *Thermochemical study of phase transition during chabazite dehydration.* Geochemistry (Rusian Geokhymiya), 1, 130-136.

Valueva G.P. (1991). *Phase transformation during dehydration.* Novosibirsk, 20.

Valueva G.P.(1995). *Dehydration behaviour of heulandite group zeolites as a function of their chemical composition.* Eur. J. Mineral., 7, 1411-1420.

Van Bokhoven J.A., van der Erden Ad.M.J., Koningsberger D.C. (2003). *Three-Coordinate Aluminium in Zeolites Observed with in situ X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy at the AlK-Edge: Flexibility of Aluminium Coordinations in Zeolites.* J. Am. Chem. Soc., 125, 7435-7442.

Van Reeuwijik L.P. (1974). *The thermal dehydration of natural zeolites.* Veenman, Wageningen, Netherlands.

Vancea A. (1923). *Progresiuni realizate în studiul stratigrafic al formaţiunii cu gaze din cuveta Transilvaniei.* (Conf. Inst. Geol. Rom.), Bucureşti.

Vancea A. (1960). *Neogenul din Bazinul Transilvaniei.* 262p. Ed. Acad. R.S. România, Bucureşti.

Vancea A. (1965). *Geologia regiunii de la nord de Tg. Mureş.* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 10, 2, 287-303, Bucureşti.

Vancea A. (1967). *Limita Miocen – Pliocen în Bazinul Transilvaniei.* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 12, 2, 393-412, Bucureşti.

Vaniman D.T., Chipera S.J. (1996). *Paleotransport of lanthanides and strontium recorded in calcite compositions from tuffs at Yucca Mountain, Nevada, USA.* Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 22, 4417-4433.

Vanos M.J., Slanina J. (1982). *Determination of tracers of inorganic anions by means of high-performance liquid chromatography on Zipax-Sax columns.* Anal. Chim. Acta, 144, 73-82.

Virta R.L. (2001). *Zeolites.* U.. Geological Survey Minerals Yearbook – 2001, 84.1-84.5.

Vyazovkin S. (2002). *Thermal Analysis.* Anal. Chem., 74, 2749-2762.

Walcarius A., Lamdaouar .M., Kacemi K.E., Marouf B., Bessiere J. (2001). *Recovery of Lead-Loaded Zeolite Particles by Flotation.* Langmuir, 17, 2258-2264.

Wanek F., Clichici O. (1991). *Age and sedimentation paleoenvironment of the Badenian deposits with cinerite intercalations from Benesat (Eastern border of the Silvania basin).* Simpozion: „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 51-54, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

Wang E-,K., Wang M-,X. (1982). *Differential pulse voltammetric determination of trace silicon at a carbon electrode.* Anal. Chim. Acta, 144, 147-153.

Weber Jr. W.J. (2001). *Environmental Systems and Processes. Principles, Modelling and Design.* Wiley-Interscience, A.John Wiley & Sons, Inc., Publication, New York.

Wendlandt W.W. (1974). *Thermal methods of analysis. Part. 1.* Intersci. Publ., John Wiley & Sons, New York.

Wessels T., Baerlocher C., McCusker L.B. (1999). *Single-Crystal-Linke Diffraction Data from Polycrystalline Materials.* Science, 284, 477-479.

Whintaker M.J. (1985). *Determination of total chromium by flow injection analysis.* Anal. Chim. Acta, 174, 375-378.

White J.D. (2000). *Subaqueous eruption-fed density currents and their deposits.* Precambrian Research, 1001, 87-109.

White J.L., Roth C.B. (1986). *Infrared Spectrometry.* În „Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods", Agronomy Monograph no. 9 (2nd Edition). American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison.

Whitting L.D., Allardice W.R. (1986). *X-ray Diffraction Techniques.* În „Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods", Agronomy Monography no. 9, Amer. Soc. of Agronomy, Soil Science of America, Madison.

Willan R.C.R., Boyce A.J., Fallick A.E. (2000). *Silicification, Advanced-Argillic and Porphyry-Style Alteration in Basalts, South Shetland Island Volcanic Arc: Formation from Geothermal, Magmatic-Hydrothermal and Intrusive Systems.* Conference Goldschmidt 2000, Journal of Conference Abstracts, vol. 5(2), 1090.

Wilkin R.T., Barnes H.L. (1998). *Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: I. Analcime, Na-, and K-clinoptilolite.* Amer. Mineral., 83, 746-761.

Wilkin R.T., Barnes H.L. (1999). *Thermodynamics of hydration of Na- and K-clinoptilolite to 300°C.* Phys. Chem. Minerals, 26, 468-476.

Wilkin R.T., Barnes H.L. (2000). *Nucleation and growth kinetics of analcime from precursor Na-clinoptilolite.* Amer. Mineral., 85, 1329-1341.

Wilkins R.W.T., Mateen A., West Graft W. (1974). *Spectroscopy study of oxonium ions in minerals.* Amer. Mineral., 59, 7 / 8, 811-819.

Wolde Gabriel G., Broxton D.E., Byers Jr. F.M. (1995). *Mineralogy and temporal relations of coexisting authigenic minerals in altered silicic tuff and their utility a potential low-temperature dateable minerals.* Journal of Vulcanology and Geothermal Research, 71, 155-165.

Wolska L. (2002). *Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments.* J. Chromatograph. A, 959, 173-180.

Wünderlich B. (1971). *Differential Thermal Analysis.* În „Physical Methods of Chemistry", vol. 1, part V, ch.VIII (Weissberger A., Rossiter B.W, eds.), John Wiley, New York.

Xu Z., Stebbins J.F. (1998). *Oxygen site change kinetics observed with solid state NMR in a natural zeolite.* Geochim. Cosmochim. Acta, 62, 1803-1809.

Xue H.B., Sigg L. (1997). *Cadmium speciation and complexation by natural organic ligands in fresh water.* Anal. Chim. Acta, 363, 249-259.

Yang S., Navrotsky A., Wilkin R.T. (2001). *Thermodynamics of ion-exchanged and natural clinoptilolite.* Amer. Mineral., 86, 438-447.

Yatsu E. (1988). *The Nature of Weathering. An Introduction.* Sozoha, Tokyo, Japan.

Zalgharnein J., Abdallohi H., Jaefarifar D., Azimi G.H. (2002). *Simultaneous determination of Fe(II) and Fe(III) by kinetic spectrophotometric H-point standard addition method.* Talanta, 57, 1067-1073.

Zhang S., Huang W. (2001). *Simultaneous Determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} Using a Chemically Modified Electrode.* Anal. Sci., 17, 983-985.

Zhao D., Cleare K., Oliver C., Ingram C., Cook D., Szostak R., Kevan L. (1998). *Characteristics of the synthetic heulandite – clinoptilolite family of zeolites.* Micropor. Mesopor. Mat., 21, 271-379.

Zolotov Yu.A., Kuzmin M.N. (1973). *Concentrarea prin extracţie.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Zotta V. (1965). *Contribuţii la stratigrafia Miocenului din sudul Munţilor Perşani.* D.S. Com. Geol. Rom., LI / 1 (1963-1964), 335-390, Bucureşti.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂŢII
„ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAŞI
700511 Iaşi, Păcurari 9; tel./fax 0232 314947
Format: 70×100/16
Coli tipo: 27
Apărut: 2005
Comanda: 148

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Studiul procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice efectuat pentru prima oară în mod sistematic şi aprofundat, utilizând metode instrumentale moderne de analiză, a permis elucidarea geochimiei proceselor de alterare şi zeolitizare a tufurilor vulcanice din bazine cu regim hidrogeochimic diferit [...]. Studiul zeoliților şi proceselor de zeolitizare şi transzeolitizare reprezintă partea esențială a monografiei în care autorul dezbate multiplele fațete ale procesului de zeolitizare, proces geologic-geochimic complex, aducându-se importante contribuții pe baza observațiilor de teren şi multiplelor analize de laborator efectuate prin metode statice şi dinamice.

Conf. univ. dr. Victor ŞABLIOVSCHI
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" Iaşi

ISBN 973-703-064-8
973-703-065-6

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY